

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-234063

(43)Date of publication of application : 10.09.1993

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

G11B 5/82

G11B 5/842

(21)Application number : 04-060939

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1992

(72)Inventor : KOJIMA MASAYA
HAYAKAWA SATORU
KAWAMATA TOSHIO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a magnetic recording medium which is superior in overwriting characteristics at a high recording density and superior in the traveling reliability, in a disk medium which is excellent in electromagnetic conversion characteristics and superior in the traveling stability and traveling durability, and especially is used at a high recording density $\geq 1.5\mu\text{m}$ in the shortest recording wavelength and to provide the manufacturing method.

CONSTITUTION: In the magnetic recording medium in which a nonmagnetic layer which consists essentially of nonmagnetic powder and a binder resin on a nonmagnetic supporting body, and a magnetic layer which consists essentially of ferromagnetic powder and a binder resin, are formed in this order, a thickness of the magnetic layer is $\geq 0.6\mu\text{m}$ and the magnetic layer is formed by being applied a coating solution for the nonmagnetic layer on the nonmagnetic supporting body. While the coating layer is still in the wet state, a coating solution for the magnetic layer is applied on it and the magnetic recording medium is formed. A Young's modulus of the magnetic layer is $\leq 95\%$ of Young's modulus of the nonmagnetic layer and a glass transition point temp. of the magnetic layer is lower than it of the nonmagnetic layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2789065

[Date of registration] 12.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the magnetic-recording medium by which the magnetic layer which makes ferromagnetic powder and binder resin a subject at the non-magnetic layer list which makes nonmagnetic powder and binder resin a subject is formed in this order on the nonmagnetic base material The thickness of this magnetic layer is 0.6 micrometers or less. Said magnetic layer While said coating liquid for non-magnetic layers is applied on said nonmagnetic base material and the spreading layer is in a damp or wet condition It is the magnetic-recording medium characterized by the glass transition point temperature of said magnetic layer being [whose Young's modulus of said magnetic layer it is formed by applying the coating liquid for magnetic layers on it, and is 95% or less of the Young's modulus of said non-magnetic layer] lower than the glass transition point temperature of said non-magnetic layer.

[Claim 2] The magnetic-recording medium according to claim 1 said whose ferromagnetic powder is ferromagnetic metal powder or ferromagnetic hexagonal ferrite powder.

[Claim 3] The magnetic-recording medium according to claim 1 or 2 said some of whose nonmagnetic powder [at least] of said non-magnetic layer is carbon black.

[Claim 4] A magnetic-recording medium given in any 1 term of claim 1 whose configuration the amount-of-preferred-orientation ratio of the particle of said ferromagnetic powder in said magnetic layer is 0.85 or more, and is a disk-like - claim 3.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the magnetic-recording medium which fitted the magnetic disk for data logging of high capacity especially about the magnetic-recording medium for high density record.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has the outstanding features which are not in other recording methods, like that repeat use of a medium is possible, that the electronization of a signal is easy and construction of the system by combination with circumference electronic equipment is possible, and correction of a signal can also be simplified, magnetic recording is used broadly including various fields, such as video, an audio, and a computer application. And since it corresponds to the demand of the miniaturization of a device, high-definition-izing of a record regenerative signal, long-time-izing of record, increase of storage capacity, etc., to a record medium, much more improvement in recording density has always been desired.

[0003] Therefore, policies, such as the dispersibility of amelioration of the magnetic substance, amelioration of the front-face nature of a magnetic layer, and the magnetic-substance particle in magnetism and improvement in whenever [restoration], have been tried. Moreover, in order to mitigate the thick taste loss at the time of record playback, and a self-demagnetization and to heighten an output, the means which makes [taste / of a magnetic layer / thick] it 1.0 micrometers or less thinly is effective as a means of the densification of a magnetic-recording medium, and high-capacity-izing. If especially the lamination of a magnetic layer is in a video application As a video tape for VTR corresponding to Hi-Vision, moreover, the spread of personal computers in recent years, High-capacity-izing of application software, When high capacity-ization of 10 M bytes or more high-capacity-izes a magnetic-recording medium to compensate for narrow-track-izing of the magnetic head also in the magnetic-recording disk for digital recording, such as a floppy disk which has come to be demanded strongly, from the trend of increase of processing information It is important also in respect of the amelioration of an overwrite property by improvement in an output. Namely, although overwrite (over-writing) of the record signal with which magnetic wave length differs is usually required in the magnetic-recording medium of computer applications, such as a floppy disk Although over-writing of two kinds of signals which have a twice as many relation as this on a frequency, 1f, and 2f signal should just have been completed conventionally From the magnetic-recording disk of 10 M bytes or more of high capacity demanded strongly recently, over-writing of two or more signals which record wavelength not only became short, but are in a broadband from that of the frequency ratios 3:8, such as a RLL signal, is demanded. Record wavelength was short, and when the difference of a record frequency uses a large signal, in order to perform overwrite (over-writing) for a signal with short record wavelength well on a signal with long record wavelength, there was a limitation only by raising the magnetic properties of a magnetic layer as indicated by aforementioned JP,58-122623,A, JP,61-74137,A, etc.

[0004] That is, in a magnetic layer with an old thickness of 1.0 micrometers or more, since line of magnetic force does not reach till the deep place of a magnetic layer even if it carries out overwrite of the short record signal by the record signal top of long wave length rather than it is recorded previously, it is recorded previously and the signal of reliance long wave length cannot be eliminated. Moreover, the gap of a recording head is becoming narrow with improvement in recording density. In connection with this, sufficient record in the direction of the thick taste of a medium is becoming difficult.

[0005] Then, in order to solve the above-mentioned problem, when the magnetic layer was made thin to 1 micrometer or less, a magnetic layer becomes easy to exfoliate, transit endurance, such as becoming the generating factor of a drop out, could not be secured, but the problem that dependability fell arose. On the other hand, the Young's modulus of a non-magnetic layer is specified to JP,62-214513,A, and it is indicated that transit endurance may be improved. However, if lamination of the magnetic layer is further carried out to 0.6 micrometers or less, it cannot fully be satisfied only with the technique of transit endurance.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A magnetic parametric performance is good, and is offering the magnetic-recording medium which is excellent in transit stability and transit endurance, and this invention is offering the medium in which divided, the overwrite property in high recording density was excellent in in the disk media with which the shortest record wavelength's is used with the high recording density of 1.5 micrometers or less, and transit dependability's was excellent.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In the magnetic-recording medium by which the magnetic layer which, as for this invention, makes ferromagnetic powder and binder resin a subject at the non-magnetic layer list which makes nonmagnetic powder and binder resin a subject on a nonmagnetic base material is formed in this order The thickness of this magnetic layer is 0.6 micrometers or less. Said magnetic layer While said coating liquid for non-magnetic layers is applied on said nonmagnetic base material and the spreading layer is in a damp or

wet condition It is formed by applying the coating liquid for magnetic layers on it. The Young's modulus of said magnetic layer It is 95% or less of the Young's modulus of said non-magnetic layer, and the glass transition point temperature of said magnetic layer is a magnetic-recording medium characterized by being lower than the glass transition point temperature of said non-magnetic layer, and, thereby, can solve the above-mentioned technical problem.

[0008] This invention is the magnetic-recording medium which prepared the non-magnetic layer and the magnetic layer on the nonmagnetic base material at this order, and is characterized by having limited the thickness of a magnetic layer to 0.6 micrometers or less, and specifying the Young's modulus of a magnetic layer to 95% or less of the Young's modulus of a non-magnetic layer. Namely, the very thin magnetic layer of 0.6 micrometers or less to the non-magnetic layer (it may only be hereafter called lower layer) top in which this invention has the thickness of a certain extent In order to improve the transit endurance of a magnetic-recording medium established [(it may be hereafter called the upper layer) and] It finds out that it is important to control the Young's modulus of a magnetic layer smaller than that of a non-magnetic layer, and finds out that it is required to specifically make the mechanical property of a magnetic layer to some extent flexible as compared with a non-magnetic layer. Considering that the thin glass plate which put on sponge will tend to break if the Young's modulus of the upper magnetic layer is larger than the Young's modulus of a lower layer non-magnetic layer without satisfying said conditions, if it says by *****, he can understand the effectiveness of the configuration of this invention.

[0009] By specifying the relation of the Young's modulus of a lower layer and the upper layer like this invention, even if it makes a magnetic layer very thin, while preventing peeling and with a blemish, the overwrite property in high density record and storage capacity improve, moreover the mechanical strength of a magnetic layer is stable, the mechanical strength especially to the magnetic head becomes large, and transit endurance improves. [of a magnetic layer] In this invention, choosing each coating liquid presentation of the coating liquid for magnetic layers and the coating liquid for non-magnetic layers is mentioned as the concrete approach for satisfying the relation of the Young's modulus of a magnetic layer and a non-magnetic layer. For example, in the case of the coating liquid for magnetic layers, selecting the class and the blending ratio of coal of nonmagnetic powder, binder resin (especially minerals powder, carbon black, etc.), a cross linking agent (for example, poly isocyanate), abrasive material lubricant, etc. in the case of the class of ferromagnetic powder, binder resin, a cross linking agent (for example, poly isocyanate), an abrasive material, carbon black, lubricant, etc., the blending ratio of coal, and the coating liquid for non-magnetic layers is mentioned. This Young's modulus can be controlled comparatively easily by combining specifically choosing the class of adjusting the class of binder resin and poly isocyanate, and the blending ratio of coal, ferromagnetic powder, and nonmagnetic powder, a configuration and grain size, an addition, etc.

[0010] Moreover, control of the glass transition point temperature of a magnetic layer and a non-magnetic layer is also effective as an index of Young's modulus control of each class, or adjustment. The Young's modulus of the magnetic layer in this invention and a non-magnetic layer may be computed from a bottom type.

$$E_a = (E_1 \text{ and } T_1 + E_{2a} \cdot T_{2a}) / (T_1 + T_{2a})$$

$$E_b = (E_1, T_1 + E_{2b}, \text{ and } T_{2b}) / (T_1 + T_{2b})$$

E_a = non-magnetic layer Young's modulus, E_1 = nonmagnetic base material Young's modulus, the T_1 = nonmagnetic base material thickness taste, the Young's modulus [of an E_{2a} = nonmagnetic base material, a Young's modulus / of the non-magnetic layer prepared on it / , T_{2a} = T_1 + non-magnetic layer thickness taste E_b = magnetic layer Young's modulus, and E_{2b} = nonmagnetic base material, and the magnetic layer prepared on it], and T_{2b} = T_1 + magnetic layer thickness taste -- here E_1 , E_{2a} , and E_{2b} point out each Young's modulus of a longitudinal direction or the cross direction. Therefore, E_a of this invention And E_b E_a corresponding to these 2-ways, and E_b It asks.

[0011] As for E_1 , E_{2a} , and E_{2b} , the elongation of the longitudinal direction of a sample overall length or the

cross direction calculated each Young's modulus of a longitudinal direction or the cross direction from the value of elongation 0.5% at the hauling rate for 10% by 23-degree-C70%RH using the hauling testing machine (Oriental Baldwin omnipotent hauling testing machine STM-T 50 BP). And it is E_a and E_b of each direction from an upper type. It can ask.

[0012] Therefore, it sets to this invention and is $E_b \leq 0.95 \times E_a$. It has relation, and each above-mentioned coating liquid presentation is adjusted so that the relation of a parenthesis may be satisfied. Moreover, E_b It is $0.5 \times E_a \leq E_b \leq 0.95 \times E_a$ preferably. It is desirable that it is in the range. E_b Since endurance will become low if larger than 0.95, it is E_b preferably. Since it will become easy to fracture a magnetic layer and endurance will deteriorate if smaller than 0.5, it is not desirable.

[0013] moreover, E_a Young's modulus -- a longitudinal direction or the cross direction -- desirable -- $1 \times 10^4 - 15 \times 10^4$ Kg/cm² -- further -- desirable -- $3 \times 10^4 - 9 \times 10^4$ Kg/cm² the range -- it is -- E_b Young's modulus -- a longitudinal direction or the cross direction -- desirable -- $0.95 \times 10^4 - 14.25 \times 10^4$ Kg/cm² -- further -- desirable -- $2.85 \times 10^4 - 8.55 \times 10^4$ Kg/cm² It is the range.

[0014] moreover, the Young's modulus in 0.5% elongation of the magnetic-recording medium of this invention -- the above-mentioned measuring method -- setting -- a longitudinal direction or the cross direction -- $0.1 \times 10^4 - 15 \times 10^4$ Kg/cm² -- especially -- $4.0 \times 10^4 - 6.5 \times 10^4$ Kg/cm² it is . T_1 [moreover,] -- 1-100 micrometers -- desirable -- the range of 20-85 micrometers -- it is -- E_1 -- desirable -- $3.5 \times 10^4 - 10 \times 10^4$ Kg/cm² -- further -- desirable -- $4.0 \times 10^4 - 6.5 \times 10^4$ Kg/cm² It is the range. furthermore, the non-magnetic layer thickness taste (T_2 a- T_1) -- 0.5-10 micrometers -- desirable -- the range of 0.5-5 micrometers -- it is -- the magnetic layer thickness taste (T_2 b- T_1) -- 0.6 micrometers or less -- it is -- desirable -- 0.05 micrometers or more -- 1.2 or less times of the gap length of a recording head -- especially -- desirable -- 0.5 micrometers or less -- it is .

[0015] Moreover, as for the glass transition point temperature (T_{gb}) of a magnetic layer, in this invention, it is desirable that it is lower than the glass transition point temperature (T_{ga}) of a non-magnetic layer. The range of 30-150 degree C of $T_{gb}(s)$ is 55-120 degrees C especially preferably preferably. The range of 40-160 degree C of $T_{ga}(s)$ is 40-130 degrees C especially preferably preferably. Since it will become easy to destroy a non-magnetic layer and endurance will deteriorate in the interface of a magnetic layer and a non-magnetic layer if T_{gb} is larger than T_{ga} , it is not desirable.

[0016] Here, glass transition point temperature points out the value measured by the following approaches. The upper layer or each lower layer coating liquid is applied so that desiccation thickness may be set to 10 micrometers at one side of a polyimide film with a width of face [of 30cm], and a thickness of 15 micrometers, the sample for after [pressurization molding processing] glass transition point thermometries by the desiccation calendering roll is created, and it is TOYO about after [appropriate] and said test sample. It measures by the product "RHEOVIBRON" made from BOLDWIN the condition for frequency [of 110Hz], and temperature up temperature/of 2 degrees C.

[0017] In the magnetic-recording medium of this invention, although the endurance of a magnetic layer became a problem in many cases when the small ferromagnetic metal powder or the ferromagnetic hexagonal ferrite powder of grain size which fitted the magnetic-recording medium for high density record especially was made into ferromagnetic powder, although iron-oxide system ferromagnetic powder, ferromagnetic metal powder, or ferromagnetic hexagonal ferrite powder could be used for the ferromagnetic powder contained in a magnetic layer, by the magnetic-recording medium of this invention, the problem is improved considerably.

[0018] When ferromagnetic powder is ferromagnetic metal powder, the grain size is desirable, specific surface area is 30-60m² / g, and the microcrystal size called for from an X-ray diffraction method is 100-300A. Since it becomes impossible to fully correspond to high density record, and it becomes impossible to form the magnetic layer of a smooth field, without the ability fully distributing even if not much large, but to correspond to this and high density record when specific surface area is not much small, it is not desirable.

[0019] Here, it asked for microcrystal size from the breadth of the mesial magnitude width of the diffraction

line of a field (1, 1, 0) and a field (2, 2, 0). In the case of ferromagnetic hexagonal ferrite powder, specific surface area is 25-50m² / g, and a tabular ratio (a plate diameter/board thickness) is [2-6, and a plate diameter] 0.02-1.0 micrometers. Since it is the same as ferromagnetic metal powder, even if the grain size is too large and it is too small, high density record becomes difficult.

[0020] The powder which contains Fe at least preferably is mentioned, and, specifically, said ferromagnetic metal powder has the metal simple substance or alloy which made the subject Fe, Fe-Co, Fe-nickel, or Fe-nickel-Co. In order to form the magnetic-recording medium of this invention into high recording density, while it is required for grain size to be small as mentioned above, as magnetic properties, it is saturation magnetization (σ_s). At least 110 or more emu/g is 120 or more emu/g desirably. Moreover, as coercive force, they are 900 or more Oes desirably more than 800Oe (oersted). And 5-10 are preferably suitable [as for the axial ratio (major-axis length / minor-axis length)] by 0.1-0.3 micrometers for the major-axis length of this powder called for by the transmission electron microscope 12 or less preferably. [0.5 micrometers or less]

[0021] Furthermore, in order to improve a property, nonmetals, such as B, C, aluminum, Si, and P, may be added during a presentation. Usually, the layer of an oxide is formed in order to stabilize the particle front face of said metal powder chemically. What gave any of the approach of drying after sending in oxygen content gas after being immersed in the approach and organic solvent which are dried after being immersed in a well-known gradual oxidation treatment, i.e., an organic solvent, as the formation approach of an oxide, and forming an oxide film in a front face, and the approach of adjusting the partial pressure of oxygen gas and inert gas not using an organic solvent, and forming an oxide film in a front face can be used.

[0022] It is ferromagnetic powder which has an easy axis in the direction perpendicular to the monotonous side by plate-like as said ferromagnetic hexagonal ferrite powder, and there are a barium ferrite, a strontium ferrite, a lead ferrite, calcium ferrites, or those cobalt substitution products, and the cobalt substitution product of a barium ferrite and the cobalt substitution product of a strontium ferrite are desirable also in especially inside. Furthermore, in order to improve the property if needed, elements, such as In, Zn, germanium, Nb, and V, may be added. In order to form the magnetic-recording medium of this invention into high recording density, while it is required to be small as mentioned above in the grain size of said hexagonal ferrite powder, as magnetic properties, it is saturation magnetization (σ_s). At least 50 or more emu/g is 53 or more emu/g desirably. Moreover, as coercive force, it is desirable that they are 500 or more Oes and 600 Oes or more. hexagonal ferrite powder -- a long wave -- the magnetic particle of others [case / of long record / output] -- it is proportional -- lowering -- coming out -- although it is, if the record wavelength of a high frequency band serves as short wavelength record of 1.0 micrometers or less preferably, it will rub 1.5 micrometers or less from other magnetic particles -- carry out -- there is the description that high power is expectable.

[0023] In the magnetic-recording medium of this invention, if it is in the magnetic-recording medium of a disk configuration like a magnetic-recording disk, the output of a circumferencial direction is uniform, no fluctuation is wanted for there to be, it is needed that the amount-of-preferred-orientation ratio within a field is high as much as possible for that purpose, and the amount-of-preferred-orientation ratio of ferromagnetic powder is 0.9 or more especially preferably 0.85 or more preferably. In this invention, if hexagonal ferrite powder is used as a magnetic particle, 0.9 or more high amount-of-preferred-orientation ratios are realizable.

[0024] Here, an amount-of-preferred-orientation ratio is the value which ^{**}(ed) the minimum square shape ratio of a circumferencial direction by the maximum remanence ratio. In order to make an amount-of-preferred-orientation ratio or more into 0.85, the approach of impressing an alternating current magnetic field can be used like each official report, such as a random orientation method which used the permanent magnet like JP,3-41895,B in the place which a magnetic layer has in the condition of not drying or JP,63-148417,A, JP,1-300427,A, and JP,1-300428,A.

[0025] In addition, the magnetic properties of ferromagnetic powder, such as the amount of saturation magnetization and coercive force, and an amount-of-preferred-orientation ratio were measured by maximum

impression magnetic field 5kOe using the oscillating sample mold fluxmeter (Toei Industry make). Moreover, measurement of specific surface area is based on the BET adsorption method which used KANTA soap (made in [KANTA chromium company] the U.S.). They are 250 degrees C and the value measured by nitrogen-gas-atmosphere method for 30 minutes with the BET one point method for BET method after dehydration (partial pressure 0.30).

[0026] As for the water content of these ferromagnetic powder, it is desirable to consider as 0.01 - 2 % of the weight. As for water content, optimizing according to the class of binder resin is desirable. It is desirable to optimize with combination with the binder resin which also uses pH of ferromagnetic powder. Although the range is 4-12, it is 5-10 preferably. Ferromagnetic powder may perform surface treatment with aluminum, Si, P, or these oxides if needed. When the amount is 0.1 - 10% and performs surface treatment to ferromagnetic powder, adsorption of lubricant, such as a fatty acid, is 100 mg/m². It becomes below and is desirable. Although inorganic ion of fusibility, such as Na, calcium, Fe, nickel, and Sr, may be included in ferromagnetic powder, a property will not be affected especially if it is 500 ppm or less.

[0027] If iron-oxide ferromagnetic powder may be used by request and it expresses with the specific surface area by the BET adsorption method as ferromagnetic powder, it will be 25-80m² / g, and they will be 35-60m² / g preferably. It is [a noise becomes high and] hard to obtain front-face nature 80m² / above g and is not desirable at below 25m² / g. Microcrystal size is 450-100Å, and is 350-100Å preferably. sigma S 50 or more emu/g is 70 or more emu/g preferably.

[0028] The non-magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention makes nonmagnetic powder and binder resin a subject. As for nonmagnetic powder, it is desirable that include minerals powder and organic powder and minerals powder is included at least, and it is desirable that carbon black is included as organic powder. You may process beforehand before distribution with the dispersant stated to these ferromagnetic powder later, lubricant, a surfactant, an antistatic agent, etc. Specifically, it is indicated by JP,44-14090,B etc.

[0029] This carbon black is used also as a material for adjusting the relation of the Young's modulus of a magnetic layer and a non-magnetic layer while it is effective in order to give conductivity to a magnetic-recording medium and to prevent electrification of a magnetic-recording medium. Moreover, carbon black also has the function to adjust the viscoelastic property of the coating liquid for non-magnetic layers. Furthermore, carbon black is a very useful material which has various functions, such as adjustment of coefficient of friction, and protection-from-light nature grant. Therefore, it is desirable to include carbon black also in a magnetic layer with the same main point as the above.

[0030] the nonmagnetic powder whole quantity by which the content of the carbon black in a non-magnetic layer is contained in a non-magnetic layer -- desirable -- 0.1- it is 3 - 20% of the weight of the range especially preferably 30% of the weight. the ferromagnetic powder by which the content of the carbon black in a magnetic layer is contained in a magnetic layer -- desirable -- 0.1- it is 1 - 20% of the weight of the range especially preferably 30% of the weight.

[0031] If it is very desirable to manufacture by applying the coating liquid for magnetic layers on said spreading layer for non-magnetic layers while the magnetic-recording medium of this invention applies the coating liquid for non-magnetic layers, and forms the spreading layer for non-magnetic layers on a nonmagnetic base material and this spreading layer for non-magnetic layers is in a damp or wet condition, an ultra-thin magnetic layer with uniform thickness is obtained and the thickness of a magnetic layer is thin, the adhesion which poses a problem will be improved. It can be called a sentiment-on wet method, the thick taste can prevent peeling of a magnetic layer 0.6 micrometers or less, and this spreading method can obtain the magnetic-recording disk which was excellent in the transit endurance which a drop out cannot produce easily. By the method which applies a magnetic layer on it after applying the coating liquid of a non-magnetic layer, drying and forming a non-magnetic layer, probably because the magnetic layer is very thin, the adhesion of a non-magnetic layer and a magnetic layer is not enough, and two-layer cannot become one-structure easily as a layer formed on the

nonmagnetic base material.

[0032] There is viscoelastic property (thixotropy) of coating liquid as what should be minded by the sentiment on wet method. That is, when the difference of the viscoelastic property of the coating liquid of the upper layer and a lower layer was large and it applies, like this invention, when the thickness of the upper magnetic layer is very thin, it is easy for mixture **** of liquid to happen by the interface of the upper spreading layer and a lower layer spreading layer, and to cause the problem of the front-face nature of a magnetic layer falling.

[0033] Since it cannot do in the case of this invention although it is effective to make the same first the particulate material of the upper layer and a lower layer in order to bring the viscoelastic property of coating liquid close as much as possible, in order to double with the structural viscosity which the structure structure where ferromagnetic powder is formed of magnetism in the coating liquid of a magnetic layer brings about, it is desirable to use the particle which is easy to form structural viscosity like carbon black as a nonmagnetic particle of lower layer non-magnetic layer coating liquid. Therefore, in this invention, although it is effective that oil absorption uses large carbon black with a small grain size, it is also effective to use nonmagnetic minerals powder with small grain size other than carbon black for coincidence. For example, by particles, such as titanium oxide 1 micrometer or less and oxidation aluminum, it is easy to become coating liquid with the structural viscosity of a particle by moderate condensation.

[0034] As for the nonmagnetic minerals powder which can be used for the non-magnetic layer of this invention, a metal, a metallic oxide, a metal carbonate, a metal sulfate, a metal nitride, metallic carbide, metallic sulfide, etc. are mentioned. Specifically TiO_2 (a rutile, anatase), TiOX , cerium oxide, The tin oxide, tungstic oxide, ZnO and ZrO_2 , SiO_2 , and Cr_2O_3 , The alpha alumina which gets 90% or more of rates of pregelatinization, peta-alumina, gamma alumina, alpha-oxidation iron, goethite, corundum, silicon nitride, titanium carbide, magnesium oxide, boron nitride, 2 molybdenum sulfides, copper oxide, MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4 , silicon carbide, etc. are independent -- or it is combined and used. The configuration of these minerals powder and size are arbitrary at the shape of a needle, a globular shape, and a die etc., these can combine minerals powder different if needed, or independent nonmagnetic powder can also choose particle size distribution etc. It is chosen from 0.01-2 micrometers as a grain size. As nonmagnetic powder, the following are desirable.

[0035] 1-30 m^2 / g of pH are [0.3-2g /and water content cc / 2-11, and specific surface area] desirable [tap density] 0.1 to 5%. the oil absorption using DBP -- 5-100ml / 100g -- desirable -- 10-80ml/-- 100g is 20-60ml / 100g still more preferably. The above-mentioned nonmagnetic powder does not necessarily need to be pure 100%, may process a front face according to the purpose with each compound, such as other compounds, for example, aluminum, Si, Ti, Zr, Sn, Sb, Zn, etc., and may form those oxides in a front face. In that case, if purity is 70% or more, it will not become reducing effectiveness. As for ignition loss, it is desirable that it is 20% or less.

[0036] as the concrete example of the nonmagnetic powder used for this invention -- the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make -- AKP-20, AKP-30, AKP-50, the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make G5 and G7, S-1, and the Toda Kogyo Corp. make -- TF-100, TF-120, TF-140, etc. are mentioned. Moreover, this invention can use the furnace for rubber, the black for thermal ** colors for rubber, acetylene black, etc. as carbon black which can be used for a lower layer. specific surface area -- 5-500 m^2 / g, and DBP oil absorption -- 10-400ml / 100g, and particle diameter -- 5 μm -300 m -- cc of tap density is [micro and pH / 2-10, and water content] desirable in 0.1-1g / 0.1 to 10%.

[0037] As a concrete example of the carbon black used for this invention, the Cabot Corp. make, BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700, and VULCAN XC-72 and # by the Mitsubishi Kasei industrial company -- 3050, #3150, #3250, #3750, #3950, and #2400B -- # 2300, #1000, #970, #950, #900, #850, #650, #40, MA40, MA-600, Colombia carbon company make, CONDUCTEX SC, the product 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, and 1250 made from RAVEN, the KETCHIEN black EC made

from AKUZO, etc. are mentioned.

[0038] It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [a part of] even if it carried out surface treatment, or it used carbon black by resin with the dispersant etc., having graft-ized it. Moreover, before adding carbon black in nonmagnetic coatings, a binder may distribute beforehand. these carbon black -- independence -- or it can be combined and used.

[0039] Carbon black has work of electrification prevention, the improvement in film on the strength, coefficient-of-friction reduction, protection-from-light nature grant, etc., as mentioned above, and these change with carbon black to be used. Therefore, the carbon black used for this invention can change the class, an amount, and combination in a lower layer and the upper layer, and can use them properly according to the purpose based on many properties shown in the points, such as grain size, oil absorption, electric conductivity, and pH. For example, by using conductive high carbon black for a lower layer, electrification is prevented, carbon black with large particle diameter is used for the upper layer, and lowering coefficient of friction etc. is mentioned.

[0040] It can refer to the carbon black which can be used by this invention (volume "carbon black handbooks" and for carbon black associations). Although acrylic styrene resin powder, benzoguanamine resin powder, melamine system resin powder, and phthalocyanine pigment are mentioned, as for the nonmagnetic organic powder used for this invention, polyolefine system resin powder, polyester system resin powder, polyamide system resin powder, polyimide system resin powder, and polyfluoroethylene resin powder are used. What is indicated by each official report of JP,62-18564,A and 60-255827 can be used for the process.

[0041] As a binder used for the magnetic layer of this invention, and a non-magnetic layer, well-known thermoplastic system resin, heat-curing system resin, reaction type resin, and such mixture are used conventionally. As thermoplastic system resin, glass transition temperature is 100-150 degrees C, and number average molecular weight is 1000-200000, and the thing 10000-100000, and whose polymerization degree are about 50 to about 1000 preferably.

[0042] As such an example, there are a polymer which contains a vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, a maleic acid, an acrylic acid, acrylic ester, a vinylidene chloride, acrylonitrile, a methacrylic acid, methacrylic ester, styrene, a butadiene, ethylene, vinyl butyral, a vinyl acetal, vinyl ether, etc. as a configuration unit or a copolymer, polyurethane resin, and various rubber system resin.

[0043] Moreover, as thermosetting resin or reaction type resin, the mixture of phenol resin, an epoxy resin, polyurethane hardening mold resin, a urea-resin, melamine resin, alkyd resin, acrylic reaction resin, formaldehyde resins, silicone resin, epoxy-polyamide resin, polyester resin, and an isocyanate prepolymer, the mixture of polyester polyol and the poly isocyanate, the mixture of polyurethane and the poly isocyanate, etc. are raised.

[0044] These resin is indicated by the "plastics handbook" of the Asakura Publishing issue at the detail. Moreover, it is also possible to use well-known electron ray hardening mold resin for a lower layer or the upper layer. These example and its manufacture approach are indicated by JP,62-256219,A at the detail. Although it can be combined and used, the above resin's being independent, or the combination of vinyl chloride resin, vinyl chloride vinyl acetate resin, vinyl chloride vinyl acetate vinyl alcohol resin, and the at least one sort and polyurethane resin that are chosen from the group of a vinyl chloride vinyl acetate maleic-anhydride copolymer or the thing which combined the poly isocyanate with these is raised as a desirable thing.

[0045] The structure of polyurethane resin can use well-known things, such as polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, and poly caprolactone polyurethane. The need is accepted in order to acquire more excellent dispersibility and endurance about all the binders shown here. COOM, SO₃ M, OSO₃ M, P=O (OM)₂, and O-P=O (OM) -- two -- (-- per above -- M -- a hydrogen atom or alkali-metal), OH and NR₂, and N+ -- as for R₃ and (R, it is desirable to use what introduced at least one or more polar groups chosen from

hydrocarbon-group), an epoxy group, SH, CN, etc. by copolymerization or the addition reaction. The amount of such a polar group is 10⁻¹ to ten · eight mols/g, and is 10⁻² to ten · six mols/g preferably.

[0046] It VAGH(s). as the concrete example of these binders used for this invention ·· : by the union carbide company ·· VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC, PKFE, Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make : MPR-TA, MPR-TA5, MPR-TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS, MPR-TM, MPR-TAO, Electrochemistry company make : 1000W, DX80, DX81 and DX82, DX83, 100FD, Nippon Zeon Co., Ltd. make : MR105, MR110, MR100, 400X110A, Japanese polyurethane company make : Made in [Toyobo Co., Ltd.] NIPPORAN N2301, N2302, and N2304, Dainippon Ink:pan DEKKUSU T-5105, T-R3080, T-5201, the bar knock D-400, D-210-80, and Chris Bon 6109 and 7209 : Byron UR8200 and UR8300, Shrine: UR8600, UR5500, UR4300, RV530, RV280, : DAIFUE lamins 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022, and 7020 by the great Nissei-ized company, and the Mitsubishi Kasei Corp. make ·· :MX5004 and Mitsuhiro ·· formation ·· SAMPUREN SP-150, Asahi Chemical [Co., Ltd.] make: Saran F310 and F210 etc. is raised.

[0047] the binder used for the upper magnetic layer of this invention ·· ferromagnetic powder ·· receiving ·· 5 · 50% of the weight of the range ·· it is preferably used in 10 · 30% of the weight of the range. When using vinyl chloride system resin, and using polyurethane resin five to 30% of the weight, as for the poly isocyanate, it is desirable to use combining these in 2 · 20% of the weight of the range two to 20% of the weight.

[0048] When using polyurethane resin in this invention, for 100 · 2000%, and rupture stress, 0.05 · 10 kg/cm² and the yield point are [glass transition temperature / · 50-100 degrees C and elongation after fracture] 0.05 · 10 kg/cm². It is desirable. In order to lower the upper Young's modulus compared with a lower layer in this invention, it is realizable by changing in the upper layers, such as the vinyl chloride system resin which occupies the upper polyurethane resin using the same thing as lower layer polyurethane resin in the approach of increasing the amount, and the amount of binder resin and binder resin, polyurethane resin, the poly isocyanate or an amount of the other resin, molecular weight of each resin which forms a magnetic layer, the amount of polar groups, or the physical property of the resin described previously, and a lower layer.

[0049] Although the magnetic-recording medium of this invention consists of a bilayer of a non-magnetic layer and a magnetic layer fundamentally, you may be three or more layers. As a configuration of three or more layers, it is that the plurality more than two-layer carries out the magnetic layer of the magnetic layer. In this case, the relation between the magnetic layer of the maximum upper layer and a lower layer magnetic layer can apply the view of two or more usual magnetic layers. For example, views, like the magnetic layer of the maximum upper layer has coercive force higher than a lower layer magnetic layer, and it uses ferromagnetic powder with small average major-axis length and microcrystal size are applicable. Moreover, a non-magnetic layer may be formed by two or more non-magnetic layers. However, the magnetic-recording medium of this invention has the lamination which consists of two-layer [of the magnetic layer which roughly divides and is located in the upper layer, and the non-magnetic layer located in a lower layer].

[0050] As poly isocyanate used for this invention, the poly isocyanate generated by isocyanates, such as tolylene diisocyanate, 4·4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene-1,5-diisocyanate, ortho toluidine isocyanate, isophorone diisocyanate, and triphenylmethane triisocyanate, the product with such isocyanates and polyalcohols, and the condensation of isocyanates can be used. As a trade name by which such isocyanates are marketed Japanese polyurethane company make : Coronate L, Coronate HL, coronate 2030, coronate 2031, milli ONETO MR, Milli ONETO MTL, Takeda Chemical, Ltd. make : Bamboo NETO D-102, D-110 N bamboo NETO, Bamboo NETO D-200, bamboo NETO D-202, the Sumitomo Bayer make : Desmodur L There are Desmodur IL, Desmodur N, Desmodur HL, etc., and a lower layer and the upper layer can use these in two or the combination beyond it using an independent or hardening reactant difference.

[0051] The carbon black used for the upper layer of this invention can use the furnace for rubber, the black for

thermal ** colors for rubber, acetylene black, etc. specific surface area -- 5-500m² / g, and DBP oil absorption -- 10-400ml / 100g, and particle diameter -- 5mmicro-300m -- cc of tap density is [micro and pH / 2-10, and water content] desirable in 0.1-1g / 0.1 to 10%. As a concrete example of the carbon black used for this invention : by ** Cabot Corp. -- BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 700, and VULCAN XC-72 and :[by the Asahi carbon company] ** -- 80, **60, **55, **50, **35, and :[by the Mitsubishi Kasei industrial company] **2400B -- **2300, **900, **1000, **30, **40, **10B, KONRON beer carbon company make: CONDUCTEX SC, RAVEN 150, 50, 40, 15, etc. are raised. It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [a part of] even if it carried out surface treatment, or it used carbon black by resin with the dispersant etc., having graft-ized it. Moreover, before adding carbon black in magnetic coatings, a binder may distribute beforehand. These carbon black can be used in independence or combination. The carbon black which can be used in the upper layer of this invention can refer to a "carbon black handbook" (volume for carbon black associations).

[0052] As an abrasive material used for the magnetic layer or non-magnetic layer of this invention, alpha-alumina of 90% or more of rates of pregelatinization, beta-alumina, silicon carbide, chrome oxide, cerium oxide, alpha-ferrous oxide, corundum, a synthetic diamond, silicon nitride, silicon carbide, titanium carbide, titanium oxide, a silicon dioxide, boron nitride, etc. are used mainly in that a with a Mohs hardness of six or more well-known ingredient is independent or combination. Moreover, the complex (what carried out surface treatment of the abrasive material by other abrasive materials) of these abrasive materials may be used. Although the compounds or elements other than a principal component may be contained in these abrasive materials, if a principal component is 90% or more, there will be instead of [no] in effectiveness.

[0053] Although the grain size of these abrasive materials has desirable 0.01-2 micrometers, the abrasive material from which grain size differs if needed is combinable, or an independent abrasive material can also make particle size distribution large, and can also give the same effectiveness. 1-30m² / g** of pH are [0.3-2g / and water content cc / 2-11, and specific surface area] desirable [tap density] 0.1 to 5%. Although the shape of a needle, a globular shape, and a die and ***** are sufficient as the configuration of the abrasive material used for this invention, polish nature is high and what has an angle in a part of configuration is desirable.

[0054] as the concrete example of the abrasive material used for this invention -- the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make -- :AKP-20, AKP-30, AKP-50, HIT-50, and the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make -- :G5, G7, S-1, and the Toda Kogyo Corp. make -- :TF-100, TF-140, 100ED, 140ED, etc. are raised. Of course, it is possible for the abrasive material used for this invention to change a class, an amount, and combination in a lower layer and the upper layer, and to use properly according to the purpose.

[0055] For example, when raising the endurance on the front face of a magnetic layer and the upper amount of abrasive materials raises the endurance of a magnetic layer end face, it can devise making [many] the lower layer amount of abrasive materials etc. After carrying out distributed processing of the abrasive material which surpasses by binder resin beforehand, it may be added in a magnetic coating. The abrasive material which exists in the magnetic layer front face and magnetic layer end face of a magnetic-recording medium of this invention is 5 piece / 100micrometer². The above is desirable.

[0056] The thing which is used for this invention and which has the lubrication effectiveness, the antistatic effectiveness, a dispersion effect, the plastic effectiveness, etc. as an additive is used. Molybdenum disulfide, a tungsten disulfide, graphite, boron nitride, Silicone, fatty-acid denaturation silicone with graphite fluoride, silicone oil, and a polar group, Fluorine content silicone, fluorine content alcohol, fluorine content ester, Polyolefine, polyglycol, alkyl phosphoric ester, and its alkali-metal salt, Alkyl-sulfuric-acid ester and its alkali-metal salt, a polyphenyl ether, Fluorine content alkyl-sulfuric-acid ester and its alkali-metal salt, the a little salt machine nature fatty acid of carbon numbers 10-24 (although an unsaturated bond is included) moreover, you may branch -- and -- these -- a metal salt (Li, Na, K, Cu, etc.) Or monovalence [of carbon numbers 12-22], bivalence, trivalence, tetravalence, and pentavalent ** hexahydric alcohol (although an unsaturated bond is included) Moreover, the alkoxy alcohol of carbon numbers 12-22 which may branch, The

monovalence of the a little salt machine nature fatty acid (although an unsaturated bond is included, it does not matter even if it has branched) of carbon numbers 10-24, and carbon numbers 2-12, Any one of the bivalence, trivalence, tetravalence, and pentavalent ** hexahydric alcohol (although an unsaturated bond is included) Moreover, the mono-fatty acid ester, Ji fatty acid ester, or trifatty acid ester which consists of having branched, The fatty acid ester of the monoalkyl ether of an alkylene oxide polymerization object, the fatty-acid amide of carbon numbers 8-22; the fatty amine of carbon numbers 8-22, etc. can be used.

[0057] As these examples, they are a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, butyl stearate, oleic acid, linolic acid, a linolenic acid, an elaidic acid, stearin acid octyl, stearin acid amyl, stearin acid iso octyl, myristic-acid octyl, stearin acid butoxy ethyl, anhydro sorbitan monostearate, anhydro sorbitan distearate, anhydro sorbitan tristearate, oleyl alcohol, lauryl alcohol, and *****.

[0058] Moreover, an alkylene oxide system, a glycerol system, a glycidol system, an alkylphenol ethyleneoxide adduct, A nonionic surface active agent [of **], annular amine, and ester amide, and quarternary ammonium salt A hydantoin derivative, heterocycles, phosphonium, or sulfonium The cation system surface active agent of **, a carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid, a sulfate radical, Amphoteric surface active agents, such as a sulfuric acid of the anionic surface active agent containing acidic groups, such as a phosphoric ester radical, amino acid, aminosulfonic acid, and amino alcohol or phosphoric ester, and an alkyl BEDAIN mold, etc. can be used. These surfactants are indicated by the "surfactant handbook" (Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd. issue) at the detail.

[0059] These lubricant, an antistatic agent, etc. are not necessarily pure 100%, and impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, and an oxide, may be contained in addition to a principal component. 30% or less is desirable still more desirable, and these impure parts are 10% or less. These lubricant used by this invention and a surfactant can use the class and an amount properly if needed in a lower layer and the upper layer. For example, the addition of lubricant which raises the stability of spreading by adjusting the amount of surfactants to a front face which oozes and controls ** using the ester from which the boiling point to a front face which oozes and controls **, and a polarity differ using the fatty acid with which the melting points differ in a lower layer and the upper layer is made [many] by the lower layer non-magnetic layer, and it is possible to raise the lubrication effectiveness etc., and is not restricted only to the example shown here of course.

[0060] Moreover, all the additives used by this invention or its part may be added just before spreading, when you may add, for example, it mixes with ferromagnetic powder before a kneading process at which process of magnetic coating manufacture, it adds at the kneading process by ferromagnetic powder, the binder, and the solvent, it adds at a distributed process and it adds after distribution. As an example of goods of these lubricant used by this invention Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make : NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, A castor bean hardening fatty acid, NAA-42, NAA-44, Cation SA, Cation MA, Cation AB, Cation BB, NAIMIN L-201, NAIMIN L-202, NAIMIN S-202, Nonion E-208, Nonion P-208, Nonion S-207, Nonion K-204, Nonion NS-202, Nonion NS-210, Nonion HS-206, Nonion L-2, Nonion S-2, Nonion S-4, Nonion O-2, Nonion LP-20R, Nonion PP-40R, Nonion SP-60R, Nonion OP-80R, Nonion OP-85R, Nonion LT-221, Nonion ST-221, Nonion OT-221, MONOGURI MB, Nonion DS-60, Anone BF, Anone LG, butyl stearate, butyl laurate, an erucic acid, The Kanto chemistry company make : Oleic acid, The Takemoto fats-and-oils company make : FAL-205, FAL-123, New Japan Chemical Co., Ltd. make : NG ERUBU LO, ENUJORUBU IPM, the SANSO sizer E4030, and the Shin-etsu chemistry company make -- :TA-3, KF-96, and KF-96L, KF-96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50 and KF56, KF-907, KF-851, and X-22-819 -- X-22-822, KF-905, KF-700, KF-393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935, LION Armagh: -- an armor -- Id P and an armor -- the id -- C and the AMO slip CP -- : by the LION fats-and-oils company -- DEYUOMIN TDO and the Nisshin Oil Mills, Ltd. make -- :BA-41G -- Mitsuhiro -- formation -- shrine: -- pro fan 2012E, the new pole

PE 61, and Io -- network MS-400 and Io -- network MO-200 and Io -- network DL-200 and Io -- network DS-300 and Io -- network DS-1000 and Io -- network DO-200 etc. are raised.

[0061] The organic solvent used by this invention by the ratio of arbitration An acetone, a methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as an isophorone and a tetrahydrofuran, a methanol, ethanol, Propanol, a butanol, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as methyl cyclohexanol, methyl acetate, butyl acetate, Ester, such as isobutyl acetate, isopropyl acetate, ethyl lactate, and an acetic-acid glycol Glycol wood ether, the glycol monoethyl ether, dioxane, Which glycol ether system, benzene, toluene, a xylene, cresol, Things, such as chlorinated hydrocarbons, such as aromatic hydrocarbon, such as chlorobenzene, a methylene chloride, ethylene chloride, a carbon tetrachloride, chloroform, ethylene chlorohydrine, and dichlorobenzene, N.N-dimethylformamide, and a hexane, can be used. These organic solvents are not necessarily pure 100%, and impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, an oxide, and moisture, may be contained in addition to a principal component. 30 or less % of the weight is desirable still more desirable, and these impure parts are 10 or less % of the weight.

[0062] As long as the organic solvent used by this invention is required, the class and an amount may be changed in the upper layer and a lower layer. Although using the high solvent of a soluble parameter for the lower layer which uses an volatile high solvent for the upper layer, and raises front-face nature and which uses solvents with high surface tension (a cyclohexanone, dioxane, etc.) for a lower layer, and raises the stability of spreading, and raising whenever [restoration] etc. is mentioned as the example, it is undoubted that it is not what was restricted to these examples.

[0063] Well-known films, such as polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, polyolefines, cellulose triacetate, a polycarbonate, a polyamide, polyimide, polyamidoimide, polysulfone, aramid, and aromatic polyamide, can be used for the nonmagnetic base material used for this invention. Corona discharge treatment, plasma treatment, easily-adhesive processing, heat treatment, dust-removing processing, etc. may be beforehand performed to these base materials.

[0064] In order to attain the purpose of this invention, it is a center line average surface roughness (Ra) (cut-off value as a nonmagnetic base material. It is desirable for 0.25mm) to use preferably 0.03 micrometers or less of 0.02 micrometers or less of things 0.01 micrometers or less still more preferably. Moreover, as for these nonmagnetic base materials, it is desirable not only center line average surface roughness is small, but that there is no big and rough projection of 1 micrometers or more. Moreover, a surface granularity configuration is freely controlled with the magnitude and the amount of a filler which are added by the base material if needed. As these fillers, organic impalpable powder, such as oxides, such as calcium, Si, and Ti, and acrylic besides a carbonate, is mentioned as an example.

[0065] F-5 value of the web transit direction (longitudinal direction) of the nonmagnetic base material used for this invention -- desirable -- F-5 value of 5-50kg/mm² and the web width direction -- desirable -- 3-30kg/mm² it is -- although it is general, when it is necessary to make especially crosswise reinforcement high, the limitation does not have F-5 value of a web longitudinal direction higher than F-5 value of the web width direction.

[0066] Moreover, the under coat for the improvement in adhesion may be prepared between a nonmagnetic base material and a lower layer. 0.01-2 micrometers of this thickness are 0.05-0.5 micrometers preferably. Moreover, a back coat layer may be prepared in the opposite side the magnetic layer side of a nonmagnetic base material. 0.1-2 micrometers of this thickness are 0.3-1.0 micrometers preferably. These under coats and a back coat layer can use a well-known thing.

[0067] Moreover, preferably, 3% or less, it is still more desirable, the rate of a heat shrink for 1.5% or less and 80-degree-C 30 minutes is desirable, and the rate of a heat shrink for 100-degree-C 30 minutes of the web transit direction of a nonmagnetic base material and the cross direction is 0.5% or less still more preferably 1% or less. For both directions, breaking strength is 2.5-100kg/mm. It is desirable. The process which manufactures

the magnetic coating of the magnetic-recording medium of this invention consists of a kneading process, a distributed process, and a mixed process established if needed before and after these processes at least. Each process may divide into two or more steps, respectively. All raw materials, such as the ferromagnetic powder used for this invention, a binder, carbon black, an abrasive material, an antistatic agent, lubricant, and a solvent, may be added in the middle of the beginning of which process. Moreover, each raw material may be divided at two or more processes, and you may add. For example, polyurethane may be divided and supplied at the mixed process for the viscosity control after a kneading process, a distributed process, and distribution.

[0068] Although the conventional well-known manufacturing technology can be used of course as some processes in order to attain the purpose of this invention, at a kneading process, Br with the expensive magnetic-recording medium of this invention can be obtained by using a thing with strong kneading force, such as a continuation kneader and a pressurized kneader. When using a continuation kneader or a pressurized kneader, kneading processing is carried out in the range of the 15 to 500 section to all the ferromagnetic powder, binders or its part (however, 30% of the weight or more of all binders are desirable), and the ferromagnetic powder 100 section. The detail of these kneading processings is indicated by JP,1-106338,A and JP,64-79274,A. Moreover, when preparing lower layer non-magnetic layer liquid, it is desirable to use the distributed media of high specific gravity, and zirconia beads and a metal bead are suitable.

[0069] In this invention, it can produce more efficiently by using a coincidence multistory spreading method as shown in JP,62-212933,A. The following configurations are mentioned as an example of the equipment which applies the magnetic-recording medium of a multistory configuration like this invention, and an approach.

1. How to apply lower layer first with gravure spreading generally used by spreading of magnetic coating, roll coating, blade spreading, extrusion coater, etc., and apply the upper layer with base material pressurization mold extrusion coater with which lower layer is indicated by each official report of JP,1-46186,B, JP,60-238179,A, and JP,2-265672,A in inside of wet condition.
2. How to apply the upper layer and lower layer to coincidence mostly by one spreading head which builds in two coating liquid dipping slits which are indicated by each official report of JP,63-88080,A, JP,2-17921,A, and JP,2-265672,A.
3. How to apply the upper layer and lower layer to coincidence mostly with extrusion coater with the back up roll currently indicated by JP,2-174965,A.

[0070] In addition, in order to prevent the fall of the magnetic parametric performance of the magnetic-recording medium by condensation of ferromagnetic powder etc., it is desirable to give a shear to the coating liquid inside a spreading head by approach which is indicated by JP,62-95174,A and JP,1-236968,A. Furthermore, the plastics roll which has thermal resistance, such as epoxy, polyimide, a polyamide, and polyimidoamide, as a calender processing roll is used. Moreover, it can also process by the metal roll comrade. 70 degrees C or more of processing temperature are 80 degrees C or more still more preferably preferably. The linear pressure force is 300 or more kg/cm still more preferably 200 kg/cm preferably.

[0071] The surface specific resistance of the magnetic layer side of the magnetic-recording medium of this invention is 105 to 5×10^9 preferably. An ohm/sq is desirable. The upper breaking strength is desirable and 1 - 30 kg/cm² and the rate of a heat shrink with a temperature [all] of 100 degrees C or less are 0.1% or less most preferably 0.5% or less still more preferably 1% or less.

[0072] The residual solvents contained in the upper layer are 100 mg/m² preferably. They are 10 mg/m² still more preferably hereafter. The one fewer than the residual solvent with which the residual solvent which is the following and is contained in the upper layer is contained in a lower layer is desirable. Both the voidage that the upper layer and a lower layer have is below 10 capacity %s still more preferably below 30 capacity % preferably. Although the one where lower layer voidage is larger than the upper voidage is desirable, it may be small as long as lower layer voidage is 5% or more.

[0073] Although the magnetic-recording medium of this invention has a lower layer and the upper layer,

according to the purpose, being presumed easily can change these physical properties in a lower layer and the upper layer. By using the magnetic-recording disk of this invention, it has the advantage that do not fall even if the overwrite property that the magnetic recording of high density is possible and it is indispensable to the digital data record medium especially used for preservation and read-out in computer information becomes the high density record [as / for example, whose shortest record wavelength is 1.5 micrometers or less], and transit endurance does not fall, either.

[0074] The advantage is based on the aforementioned description brought about by the relation and its manufacture approach of a magnetic disk of Young's modulus, and originates in said configuration of the layer especially formed on a nonmagnetic base material, and said method of application of the layer. [of this invention] [of a bilayer] Moreover, not only when record wavelength short-wavelength-izes, but when track density becomes high, by using the magnetic-recording disk of this invention, there are few cross talks of a signal and record excellent in the separability of a peak shift can be performed. Therefore, recording track width of face is the conditions track density 14 truck / more than 50 micrometers or less and mm, even if the shortest record wavelength carries out record of 1.5 micrometers or less, it excels in overwrite fitness, and good record and playback are possible also for transit endurance.

[0075] [Example] Hereafter, although the concrete example of this invention is explained, this invention is not limited to these. Moreover, the "section" means the "weight section" among an example.

The magnetic coating liquid for the upper layers and the nonmagnetic coating liquid for lower layers were prepared by the one or less-example formula.

nonmagnetic coating liquid for lower layers Nonmagnetic minerals powder The 80 sections granular -- TiO₂ (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make TY50)

Mean particle diameter 0.34 micrometers Specific surface area by the BET adsorption method 5.9 m² / g pH 5.9 Carbon black The 20 sections Mean particle diameter 16mmicro DBP oil absorption 80ml / 100g pH 8.0 Specific surface area by the BET adsorption method 250m² / g Volatile matter 1.5% Vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer The 16 sections -N(CH₃)₃+Cl - A polar group is included 5x10 to 6 eq/g. Presentation ratio 86:13:1 Polymerization degree 400 polyester polyurethane resin The seven sections Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI =0.9/2.6/1 -SO₃ Na radical 1x10⁻⁴ eq/g content sec-butyl stearate The four sections Butoxy ethyl stearate The 2 section Oleic acid The one section Methyl ethyl ketone 200 section magnetism coating liquid (upper layer)

Ferromagnetic metal impalpable powder The 100 sections Presentation Fe/nickel=96/4 Hc 1620Oe, Specific surface area by the BET adsorption method 50m² / g Microcrystal size 195A Grain size (major-axis length) 0.20 micrometers, Needlelike ratio 10 Saturation magnetization (sigmaS) 130 emu/g Vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer The 14 sections -SO₃ Na radical 1x10⁻⁴ eq/g content, Degree of polymerization 300 Polyester polyurethane resin The five sections Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI =0.9/2.6/1 -SO₃ Na radical 1x10⁻⁴ eq/g content Alpha alumina (mean particle diameter 0.3 micrometers) The two sections Carbon black (mean particle diameter 0.10 micrometers) The 0.5 sections Iso hexadecyl stearate The six sections Oleic acid The one section Methyl ethyl ketone After kneading each component by the continuation kneader, it was made to distribute using a sand mill about each of the coating of the 200 section above-mentioned nonmagnetic coating liquid and two magnetic coating liquid. The poly isocyanate (Japanese polyurethane company make, "coronate L") was added to the lower layer coating, the 12 sections were added to the coating of the eight sections and the upper layer at the obtained dispersion liquid, the butyl-acetate 40 section was further added to each, it filtered using the filter which has a 1-micrometer average aperture, and the coating liquid for lower layer formation and the coating liquid for the upper formation were prepared, respectively.

[0076] The obtained lower layer coating liquid, So that it may be set to 0.5 micrometers, if it is in the upper layer so that it may be set to 2 micrometers, if the thickness after drying the upper coating liquid is in a lower

layer Coincidence multistory spreading is performed on the polyethylene terephthalate base material which carried out 0.1 micrometers of undercoat whose main average surface roughness is 0.01 micrometers in 62 micrometers in thickness about the upper coating liquid just behind that further in lower layer liquid at a it top, and while both layers were still in the damp or wet condition, the inside of two alternating current magnetic field generators was passed.

[0077] The frequency of two alternating current magnetic fields and magnetic field strength were set to 50Hz, 200Oe, 120Hz, and 130Oe from the upstream. Furthermore, after having processed after desiccation with seven steps of calender equipment (linear pressure 300 kg/cm, temperature 90 degrees C), piercing in 3.5 inch size and performing varnishing for a front face on a polish tape, the predetermined mechanism element of a 3.5 inch floppy disk was used, and 3.5 inch floppy disk sample No.1 was produced.

[0078] The polyester polyurethane resin of vertical each class in example 2 example 1 was changed into neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI=1.7/4.1/1 ($\text{-SO}_3\text{Na}$ radical 1×10^{-4} eq/g content), and 3.5 inch floppy disk sample No.2 were produced similarly.

[0079] The vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer of the upper coating liquid in example of comparison 1 example 1 was made into the 19 sections, polyester polyurethane resin was changed into neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI=1.8/2.6/1 ($\text{-SO}_3\text{Na}$ radical 1×10^{-4} eq/g content), and 3.5 inch floppy disk sample No.3 were further produced for the amount of the poly isocyanate of the upper coating liquid similarly as the five sections.

[0080] The polyester polyurethane resin of the upper magnetism coating liquid in example of comparison 2 example 1 was changed into neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI=1.8/2.6/1 ($\text{-SO}_3\text{Na}$ radical 1×10^{-4} eq/g content), the amount of the poly isocyanate of the upper coating liquid was further made into the 12 sections, and 3.5 inch floppy disk sample No.4 were similarly produced for the amount of the poly isocyanate of lower layer coating liquid as the eight sections.

[0081] The amount of the poly isocyanate of the upper coating liquid in example of comparison 3 example 1 is made into the 12 sections. A lower layer vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer is made into the 19 sections. Polyester polyurethane resin is changed into neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI=1.8/2.6/1 ($\text{-SO}_3\text{Na}$ radical 1×10^{-4} eq/g content). Furthermore, 3.5 inch floppy disk sample No.5 were similarly produced for the amount of the poly isocyanate of lower layer coating liquid as the five sections.

[0082] The thick taste of the upper layer in example of comparison 4 example 1 is made to be set to 1.7 micrometers, and 3.5 inch floppy disk sample No.6 were produced similarly.

While it applies by 62 micrometers in thickness on the polyethylene terephthalate base material which carried out 0.1 micrometers of undercoat whose center line average surface roughness is 0.01 micrometers and was still in the damp or wet condition so that the thick taste of the upper layer in example of comparison 5 example 1 might be set to 2.7 micrometers, the inside of two alternating current magnetic field generators was passed.

[0083] After having processed with seven steps of calender equipment after desiccation like the following, piercing in 3.5 inch size and performing varnishing for a front face on a polish tape, the predetermined mechanism element of a 3.5 inch floppy disk was used, and 3.5 inch floppy disk sample No.7 were produced.

Using the upper coating liquid and lower layer coating liquid of example of comparison 6 example 1, center line average surface roughness applies and applies the undercoat which is 0.01 micrometers on the polyethylene terephthalate base material carried out 0.1 micrometers by 62 micrometers in thickness so that the thickness after drying lower layer coating liquid may be first set to 2 micrometers. While the upper coating liquid is again applied on it so that the upper thickness may be set to 0.5 micrometers and the upper layer was still in the damp or wet condition once drying and rolling round, the inside of two alternating current magnetic field generators was passed. The frequency of two alternating current magnetic fields and magnetic field strength were set to 50Hz, 200Oe, 120Hz, and 130Oe from the upstream. Furthermore, after having processed after desiccation with seven steps of calender equipment (linear pressure 300 kg/cm, temperature of 90 degrees C),

piercing in 3.5 inch size and performing varnishing for a front face on a polish tape, the predetermined mechanism element of a 3.5 inch floppy disk was used, and 3.5 inch floppy disk sample No.8 were produced.

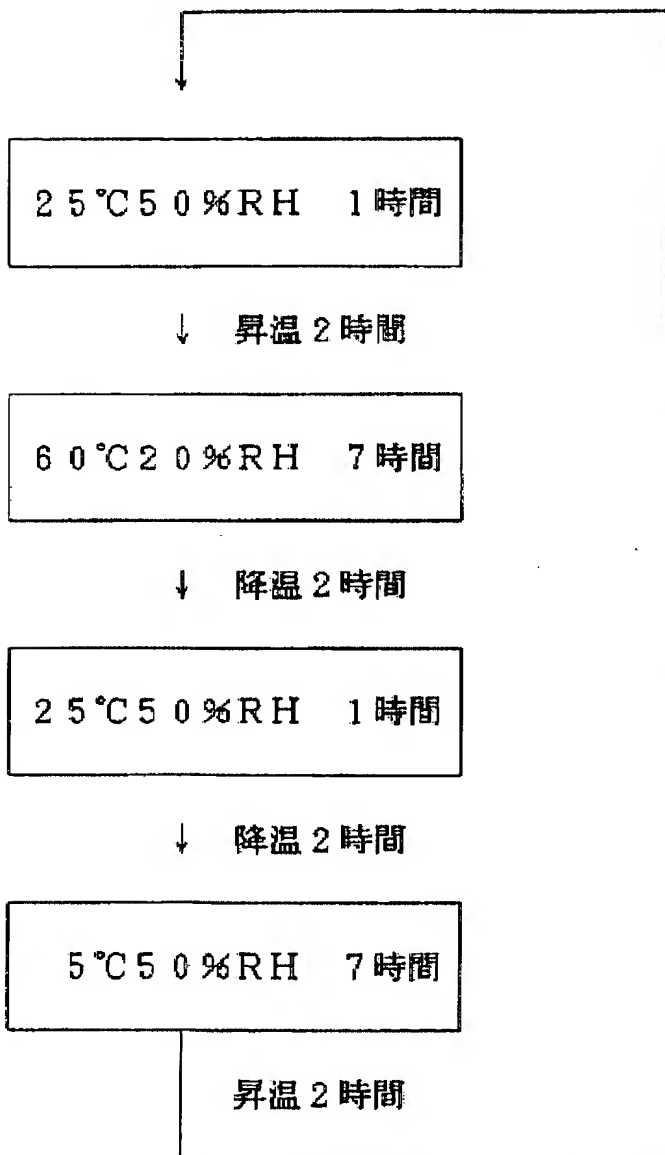
[0084] The obtained sample was examined by the following appraisal method.

Young's modulus and glass transition temperature: After the above's having passed and recording on all 240 trucks on the record frequency of 625kHz using floppy disk drive FDby transit endurance: NEC Corp. 1331 mold, the thermostat cycle trial whose radius makes the thermostat cycle flow of a publication 1 cycle in the location of 37.25mm in Table 1 from a core was carried out. It had a run state at the time of making it run to 12 million times by the count of pass under this thermostat condition, and transit endurance was evaluated.

[0085]

[Table 1]

〔サーモサイクルフロー〕



[0086] Moreover, the output of all trucks, measurement of a drop out, and the visual inspection of a medium surface appearance were conducted every 500,000 pass, and the output stopped this trial, when the drop out of 45% or less of 1 or more BIT to 60% of initial value and an output occurred.

after recording 312.5kHz on an alternating-current-demagnetization finishing sample in the location of a truck 000 using an overwrite FD1331 mold drive and measuring the output 01 of a 312.5kHz component (dB) by

TRby ADVANTEST CORP. 4171 mold spectrum analyzer -- immediately -- 1MHz -- overwrite -- carrying out -- overwrite from the output 02 of the 312.5kHz component at that time (dB) 02-01 (dB) was calculated. Usually, -30dB or less is needed in a digital storage medium.

[0087] The property of the example measured by the above evaluation approach and the example of a comparison is shown in Table 2.

[0088]

[Table 2]

表 2

	試料 No	ヤング率($\times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$)		ヤング率比 (100Eb/Ea) (%)	ガラス転移点 (°C)		走行耐久性 (万パス)	重ね書き (dB)
		上層 (Eb)	下層 (Ea)		上層 (Tgb)	下層 (Tga)		
実施例 1	1	48	51	94.1	65	68	1200	-35
実施例 2	2	47	51	92.2	63	68	1200	-36
比較例 1	3	41	51	80.4	73	68	500	-35
比較例 2	4	53	48	110.4	75	67	300	-34
比較例 3	5	51	41	124.4	68	74	350	-35
比較例 4	6	48	51	94.1	65	68	1200	-24
比較例 5	7	48	-	-	65	-	1200	-24
比較例 6	8	48	51	94.1	65	68	500	-35

[0089] clear from an upper table -- as -- Young's modulus ratio 100Eb / Ea sample No. of 95% or less of this invention -- in transit endurance, also in 12 million pass transit, there are not 1 and 2 and that the fall of this output is good also understands an overwrite property as -35 and -36. On the other hand, the example 1 of a comparison is 100Eb / Ea. Since it is too small and Tgb is high compared with Tga, transit endurance is inferior. Since the example 2 of a comparison or 3 has the Young's modulus ratio as high as 110.4% or 124.4%, transit endurance is inferior in it. Although a Young's modulus ratio satisfies the example 4 of a comparison, since the magnetic layer thickness taste is as thick as 1.7 micrometers, it is inferior in an overwrite property. The example 5 of a comparison does not prepare a lower layer, but is an example which set the thickness to 2.7 micrometers only by the magnetic layer, and is inferior in an overwrite property too. A spreading method comes out serially and, for a certain reason, the example 6 of a comparison is inferior in transit endurance, although a Young's modulus ratio satisfies the predetermined range.

[0090]

[Effect of the Invention] This invention by having designed the layer structure of the special presentation only whose predetermined ratio controlled the upper Young's modulus small compared with lower layer Young's modulus and which prepared the non-magnetic layer in the lower layer, and prepared the magnetic layer in the upper layer While improving transit endurance, the magnetic-recording medium, especially magnetic-recording disk of the high capacity which is the high power which does not have failures, such as peeling, by the thick taste 0.6 micrometers or less in a magnetic layer, and was excellent in the overwrite property can be manufactured with sufficient productivity by the sentiment-on wet method of application.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-234063

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/704	7215-5D		
	5/82	7303-5D		
	5/842	Z 7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 15 頁)

(21)出願番号	特願平4-60939	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成4年(1992)2月18日	(72)発明者	小島 正也 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(72)発明者	早川 悟 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(72)発明者	河俣 利夫 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 電磁変換特性が良好で、かつ走行安定性、走行耐久性に優れ、とりわけ、最短記録波長が1.5 μ m以下の高記録密度で用いられるディスク媒体に於いて高記録密度での重ね書き特性が優れ、走行信頼性が優れた磁気記録媒体及びその製造方法を提供すること。

【構成】 非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層並びに強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは0.6 μ m以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、前記磁性層のヤング率は、前記非磁性層のヤング率の95%以下で且つ前記磁性層のガラス転移点温度は前記非磁性層のガラス転移点温度より低い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層並びに強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは $0.6\mu\text{m}$ 以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、前記磁性層のヤング率は、前記非磁性層のヤング率の95%以下で且つ前記磁性層のガラス転移点温度は前記非磁性層のガラス転移点温度より低いことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記強磁性粉末が強磁性金属粉末もしくは強磁性六方晶系フェライト粉末である請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記非磁性層の前記非磁性粉末の少なくとも一部がカーボンブラックである請求項1または2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記磁性層中における前記強磁性粉末の粒子の配向度比が0.85以上であって、形状がディスク状である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、高密度記録用磁気記録媒体に関し、特に、高容量のデータ記録用の磁気ディスクに適した磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺電子機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。そして、機器の小型化、記録再生信号の高品位化、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に対しては記録密度のより一層の向上が常に望まれてきた。

【0003】そのために磁性体の改良、磁性層の表面性の改良、磁性中における磁性体粒子の分散性や充填度の向上等の方策が試みられてきた。また、記録再生時の厚味損失や自己減磁を軽減して出力を高めるために、磁性層の厚みを $1.0\mu\text{m}$ 以下に薄くする手段が、磁気記録媒体の高密度化及び高容量化の手段として有効である。特に、磁性層の薄層化は、ビデオ用途にあつては、ハイビジョン対応のVTR用のビデオテープとして、また、近年のパソコンの普及、アプリケーション・ソフトの高容量化、処理情報の増大の動向から10Mバイト以上の高容量化が強く要求されるようになってきたフロッピーディスク等のデジタル記録用の磁気記録ディスクにお

いても磁気ヘッドの狭トラック化に合わせて磁気記録媒体を高容量化する上で、出力の向上と共に重ね書き特性の改良の面でも重要となっている。即ち、通常、フロッピーディスク等のコンピューター用途の磁気記録媒体においては、磁気波長の異なる記録信号の重ね書き（オーバーライト）が必要であるが、従来は、周波数で2倍の関係にある2種類の信号、1f及び2f信号のオーバーライトができれば良かったが、最近強く要望されている10Mバイト以上の高容量の磁気記録ディスクに対しては、記録波長が短くなっただけではなく、RL信号などの周波数比3:8のより広帯域にある複数の信号のオーバーライトが要求されている。記録波長が短く、記録周波数の差が大きい信号を使用した場合、記録波長の短い信号を記録波長が長い信号の上に重ね書き（オーバーライト）をうまく行うためには、前記の特開昭58-122623号公報、特開昭61-74137号公報等に開示されているように、単に磁性層の磁気特性を向上させるだけでは限界があつた。

【0004】すなわち、今までの $1.0\mu\text{m}$ 以上の厚さの磁性層では、先に記録されているより長い波長の記録信号の上により短い記録信号を重ね書きしても磁力線が磁性層の深いところまで達しないために、先に記録されたより長い波長の信号が消去できないのである。また、記録密度の向上にともない記録ヘッドのギャップが狭くなってきている。これにともない、媒体の厚味方向への十分な記録が困難になってきている。

【0005】そこで、上記問題を解消するために磁性層を $1\mu\text{m}$ 以下に薄くすると磁性層は剥離し易くなり、ドロップアウトの発生要因となる等走行耐久性が確保できず、信頼性が低下するという問題が起こった。一方、特開昭62-214513号公報には非磁性層のヤング率を規定し、走行耐久性が改善され得ることが開示されている。しかし、磁性層を $0.6\mu\text{m}$ 以下と更に薄層化するとその技術のみでは十分に走行耐久性を満足できない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電磁変換特性が良好で、かつ走行安定性、走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することであり、とりわけ、最短記録波長が $1.5\mu\text{m}$ 以下の高記録密度で用いられるディスク媒体に於いて高記録密度での重ね書き特性が優れ、走行信頼性が優れた媒体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層並びに強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは $0.6\mu\text{m}$ 以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層用塗

布液を塗布することにより形成されたものであり、前記磁性層のヤング率は、前記非磁性層のヤング率の95%以下で且つ前記磁性層のガラス転移点温度は前記非磁性層のガラス転移点温度より低いことを特徴とする磁気記録媒体であり、これにより上記課題を解決できる。

【0008】本発明は、非磁性支持体の上に非磁性層及び磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体であって、磁性層の厚さを0.6μm以下に限定し、かつ磁性層のヤング率を非磁性層のヤング率の95%以下に規定したことを特徴とする。即ち、本発明は、或る程度の厚さを有する非磁性層（以下、単に下層という場合もある）の上に0.6μm以下という非常に薄い磁性層（以下、上層という場合もある）を設けた磁気記録媒体の走行耐久性を改善するためには、磁性層のヤング率を非磁性層のそれより小さく制御することが重要であることを見出したものであり、具体的には磁性層の機械的特性を非磁性層に比較しある程度柔軟にすることが必要であることを見出したものである。卑近な例でいうと、前記条件を満足しないで上層の磁性層のヤング率が下層の非磁性層のヤング率よりも大きいと、あたかもスポンジの上に乘せた薄いガラス板が割れ易いことを考えてみると、本発明の構成の効果が理解できる。

【0009】本発明のように下層と上層のヤング率の関係を規定することにより、磁性層を非常に薄くしても磁性層の剥がれや傷つきを防止すると共に高密度記録での重ね書き特性、記録容量が向上し、しかも磁性層の機械的強度が安定化し、特に磁気ヘッドに対する機械的強度が大きくなって、走行耐久性が向上する。本発明において、磁性層と非磁性層のヤング率の関係を満足させるための具体的方法としては、磁性層用塗布液、非磁性層用塗布液の各塗布液組成を選択することが挙げられる。例えば、磁性層用塗布液の場合は、強磁性粉末、結合剤樹脂、架橋剤（例えば、ポリイソシアネート）、研磨剤、カーボンブラック、潤滑剤等の種類と配合割合、非磁性層用塗布液の場合は、非磁性粉末（特に、無機質粉末、カーボンブラック等）、結合剤樹脂、架橋剤（例えば、ポリイソシアネート）、研磨剤潤滑剤等の種類と配合割合を選定することが挙げられる。具体的には、結合剤樹脂とポリイソシアネートの種類、配合割合を調整すること、強磁性粉末、非磁性粉末の種類、形状及び粒子サイズ、添加量等を選択すること等を組み合わせることにより比較的容易に該ヤング率を制御することができる。

【0010】また、磁性層及び非磁性層のガラス転移点温度の制御も各層のヤング率制御あるいは調整の指標として有効である。本発明における磁性層および非磁性層のヤング率は、下式より算出され得るものである。

$$E_a = (E_1 \cdot T_1 + E_{2a} \cdot T_{2a}) / (T_1 + T_{2a})$$

$$E_b = (E_1 \cdot T_1 + E_{2b} \cdot T_{2b}) / (T_1 + T_{2b})$$

E_a = 非磁性層ヤング率、 E_1 = 非磁性支持体ヤング率、

T_1 = 非磁性支持体厚味、 E_{2a} = 非磁性支持体とその上に設けた非磁性層のヤング率、 T_{2a} = T_1 + 非磁性層厚味

E_b = 磁性層ヤング率、 E_{2b} = 非磁性支持体とその上に設けた磁性層のヤング率、 T_{2b} = T_1 + 磁性層厚味

ここで、 E_1 、 E_{2a} 、及び E_{2b} は、長手方向または幅方向の各ヤング率を指す。従って、本発明の E_a 及び E_b も、それら2方向に対応した E_a 、及び E_b が求められる。

【0011】 E_1 、 E_{2a} 、及び E_{2b} は、引っ張り試験機（東洋ボールドウィン社製万能引っ張り試験機STM-T-50BP）を用いて、23℃70%RHで試料全長の長手方向または幅方向の伸びが10%/分の引っ張り速度で0.5%伸びの値から長手方向または幅方向の各ヤング率を求めた。そして、上式より、各方向の E_a 及び E_b を求めることができる。

【0012】従って、本発明においては、 $E_b \leq 0.95 \times E_a$ の関係を有し、かつこの関係が満足されるように上記各塗布液組成が調整される。また、 E_b は好ましくは $0.5 \times E_a \leq E_b \leq 0.95 \times E_a$ の範囲にあることが望ましい。 E_b が0.95より大きいと耐久性が低くなるので好ましくなく、 E_b が0.5よりも小さいと磁性層が破断し易くなり耐久性が劣化するので好ましくない。

【0013】また、 E_a のヤング率は、長手方向または幅方向とも好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ 、更に好ましくは、 $3 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲であり、 E_b のヤング率は、長手方向または幅方向とも好ましくは $0.95 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ 、更に好ましくは、 $2.85 \times 10^4 \sim 8.55 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲である。

【0014】また、本発明の磁気記録媒体の0.5%伸びでのヤング率は、上記測定法において長手方向または幅方向とも $0.1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ 、特に $4.0 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ である。また、 T_1 は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $20 \sim 85 \mu\text{m}$ の範囲であり、 E_1 は、好ましくは $3.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ 、更に好ましくは、 $4.0 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲である。更に、非磁性層厚味（ $T_{2a} - T_1$ ）は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であり、磁性層厚味（ $T_{2b} - T_1$ ）は、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上で記録ヘッドのギャップ長の1.2倍以下、特に好ましくは、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。

【0015】また、本発明では磁性層のガラス転移点温度（ T_{gb} ）は非磁性層のガラス転移点温度（ T_{ga} ）よりも低いことが好ましい。 T_{gb} は、好ましくは、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは、 $55 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲である。 T_{ga} は、好ましくは、 $40 \sim 160^\circ\text{C}$ 、特に好まし

くは、40～130℃の範囲である。T_{gb}が、T_{ga}よりも大きいと磁性層及び非磁性層の界面において、非磁性層が破壊し易くなり、耐久性が劣化するので好ましくない。

【0016】ここで、ガラス転移点温度は、以下の方法で測定した値を指す。上層または下層の各塗布液を幅30cm、厚さ15μmのポリイミドフィルムの片面に乾燥膜厚が10μmとなるように、塗布し、乾燥カレンダーロールによる加圧成型処理後ガラス転移点温度測定用の試料を作成し、しかるのち、前記測定用試料をTOYO BOLDWIN（株）社製「RHEOVIBRON」により周波数110Hz、昇温温度2℃/分の条件で測定する。

【0017】本発明の磁気記録媒体において、磁性層に含まれる強磁性粉末は、酸化鉄系強磁性粉末、強磁性金属粉末もしくは強磁性六方晶系フェライト粉末等が使用できるが、中でも高密度記録用の磁気記録媒体に適した粒子サイズの小さい強磁性金属粉末もしくは強磁性六方晶系フェライト粉末を強磁性粉末とする場合、磁性層の耐久性が問題となることが多かったが、本発明の磁気記録媒体ではその問題がかなり改良されている。

【0018】強磁性粉末が強磁性金属粉末の場合、その粒子サイズは、望ましくは比表面積は30～60m²/gであって、X線回折法から求められる結晶子サイズが100～300Åである。比表面積が余り小さいと高密度記録に充分に対応できなくなり、又余り大きくても分散が充分に行えずに平滑な面の磁性層が形成できず、これまた高密度記録に対応できなくなるので好ましくない。

【0019】ここで、結晶子サイズは、(1, 1, 0)面と(2, 2, 0)面の回折線の半値巾の広がりから求めた。強磁性六方晶系フェライト粉末の場合、比表面積は25～50m²/gであって、板状比(板径/板厚)が2～6、板径が0.02～1.0μmである。強磁性金属粉末と同じ理由からその粒子サイズが大きすぎても小さすぎても高密度記録が難しくなる。

【0020】前記強磁性金属粉末は、好ましくは少なくともFeを含む粉末が挙げられ、具体的には、Fe、Fe-Co、Fe-Ni又はFe-Ni-Coを主体とした金属単体あるいは合金がある。本発明の磁気記録媒体を高記録密度化するために、前記のように粒子サイズが小さいことが必要であると同時に磁気特性としては、飽和磁化(σ_s)は少なくとも110emu/g以上、望ましくは120emu/g以上である。又、抗磁力としては、800Oe(エルステッド)以上、望ましくは900Oe以上である。そして、透過型電子顕微鏡により求められる該粉末の長軸長は、0.5μm以下、好ましくは、0.1～0.3μmで軸比(長軸長/短軸長)は12以下、好ましくは5～10が適している。

【0021】更に特性を改良するために、組成中にB、

C、Al、Si、P等の非金属が添加されることもある。通常、前記金属粉末の粒子表面は、化学的に安定させるために酸化物の層が形成されている。酸化物の形成方法としては、公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いることができる。

【0022】前記強磁性六方晶系フェライト粉末としては、平板状でその平板面に垂直な方向に磁化容易軸がある強磁性粉末であって、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトあるいはそれらのコバルト置換体等があり、中でも特にバリウムフェライトのコバルト置換体、ストロンチウムフェライトのコバルト置換体が好ましい。更に必要に応じてその特性を改良するためにIn、Zn、Ge、Nb、V等の元素を添加してもよい。本発明の磁気記録媒体を高記録密度化するために、前記六方晶系フェライト粉末の粒子サイズを前記のように小さいことが必要であると同時に磁気特性としては、飽和磁化(σ_s)は少なくとも50emu/g以上、望ましくは53emu/g以上である。又抗磁力としては、500Oe以上、600Oe以上であることが望ましい。六方晶系フェライト粉末は、長波長記録の場合は出力は他の磁性粒子に比例して低めではあるが高周波帯域の記録波長が1.5μm以下、好ましくは1.0μm以下の短波長記録となると、他の磁性粒子よりもむしろ高出力が期待できるという特徴がある。

【0023】本発明の磁気記録媒体において、磁気記録ディスクのようなディスク形状の磁気記録媒体にあっては、円周方向の出力が均一で変動がないことが望まれ、そのためには面内配向度比ができるだけ高いことが必要となり、強磁性粉末の配向度比は好ましくは0.85以上、特に好ましくは、0.9以上である。本発明においては、六方晶系フェライト粉末を磁性粒子として使用すると0.9以上の高い配向度比が実現できる。

【0024】ここで、配向度比とは、円周方向の最小角型比を最大角形比で除した値である。配向度比を0.85以上にするためには磁性層が未乾燥の状態にあるところで特公平3-41895号公報の如く永久磁石を使用したランダム配向法もしくは特開昭63-148417号、特開平1-300427号、特開平1-300428号等の各公報の如く交流磁場を印加する方法が使用できる。

【0025】尚、飽和磁化量及び抗磁力等の強磁性粉末の磁気特性、配向度比は、振動試料型磁束計(東英工業社製)を用いて最大印加磁場5kOeで測定した。また比表面積の測定はカンターソープ(米国、カンタークロム社製)を用いたBET法によるものである。250

℃、30分間窒素雰囲気中で脱水後BET一点法（分圧0.30）で測定した値である。

【0026】これら強磁性粉末の含水率は、0.01～2重量%とするのが好ましい。含水率は結合剤樹脂の種類によって最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHも用いる結合剤樹脂との組み合わせにより最適化するのが好ましい。その範囲は4～12であるが、好ましくは5～10である。強磁性粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し0.1～10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが、500ppm以下であれば特に特性に影響を与えない。

【0027】強磁性粉末としては、所望により酸化鉄強磁性粉末を使用してもよく、BET法による比表面積で表せば、25～80m²/gであり、好ましくは35～60m²/gである。25m²/g以下ではノイズが高くなり、80m²/g以上では表面性が得にくく好ましくない。結晶子サイズは450～1000オングストロームであり、好ましくは350～1000オングストロームである。 σ_s は50emu/g以上、好ましくは70emu/g以上である。

【0028】本発明の磁気記録媒体の非磁性層は、非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とするものである。非磁性粉末は、無機質粉末及び有機質粉末を包含し、無機質粉末を少なくとも含むことが好ましく、かつ有機質粉末としてカーボンブラックを含むことが好ましい。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号等に記載されている。

【0029】該カーボンブラックは、磁気記録媒体に導電性を付与して磁気記録媒体の帯電を防止するために有効であると共に磁性層と非磁性層のヤング率の関係を調整するための素材としても使用される。また、カーボンブラックは、非磁性層用塗布液の粘弾性特性を調整する機能も有する。更に、カーボンブラックは、摩擦係数の調整、遮光性付与等種々の機能を有する非常に有用な素材である。従って、上記と同様の主旨でカーボンブラックは磁性層にも含ませることが好ましい。

【0030】非磁性層におけるカーボンブラックの含有量は、非磁性層に含まれる非磁性粉末全量の好ましくは0.1～30重量%、特に好ましくは、3～20重量%の範囲である。磁性層におけるカーボンブラックの含有量は、磁性層に含まれる強磁性粉末の好ましくは0.1～30重量%、特に好ましくは、1～20重量%の範囲である。

【0031】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上

に非磁性層用塗布液を塗布して非磁性層用塗布層を形成し、該非磁性層用塗布層が湿潤状態にあるうちに磁性層用塗布液を前記非磁性層用塗布層の上に塗布することにより製造することが極めて好ましく、厚さが均一な極薄の磁性層が得られ且つ磁性層の厚さが薄いと問題となる密着性が改良される。この塗布方式は、ウェット・オン・ウェット方式といわれ、厚味が0.6μm以下の磁性層の剥がれを防止し、ドロップアウトが生じにくい走行耐久性の優れた磁気記録ディスクを得ることができる。非磁性層の塗布液を塗布、乾燥して非磁性層を形成してからその上に磁性層を塗布する方式では、磁性層が極めて薄いためか、非磁性層と磁性層との密着性が充分でなく非磁性支持体上に形成された層として、2層が一体的な構造になり難いのである。

【0032】ウェット・オン・ウェット方式で留意すべきこととして、塗布液の粘弾性特性（チクソトロピック性）がある。即ち、上層と下層の塗布液の粘弾性特性の差が大きいと塗布した際に、上層塗布層と下層塗布層の界面で液の混じり合いが起こり、本発明のように上層の磁性層の厚さが非常に薄い場合、磁性層の表面性が低下する等の問題を起こし易い。

【0033】塗布液の粘弾性特性をできるだけ近づけるためには、まず、上層と下層の分散粒子を同一にすることが効果的であるが、本発明の場合は、それができないので、磁性層の塗布液中で強磁性粉末が磁性により形成されるストラクチャー構造がもたらす構造粘性と合わせるために、下層の非磁性層塗布液の非磁性粒子としてカーボンブラックのように構造粘性を形成し易い粒子を使用することが望ましい。そのために本発明において、吸油量が大きく且つ粒子サイズの小さいカーボンブラックを使用することが有効であるが、同時にカーボンブラック以外の粒子サイズの小さい非磁性無機質粉末を使用することも有効である。例えば、1μm以下の酸化チタン、酸化アルミ等の粒子では、適度な凝集により粒子の構造粘性を有した塗布液となり易い。

【0034】本発明の非磁性層に使用できる非磁性無機質粉末は、例えば、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等が挙げられる。具体的にはTiO₂（ルチル、アナターゼ）、TiO_x、酸化セリウム、酸化スズ、酸化タングステン、ZnO、ZrO₂、SiO₂、Cr₂O₃、α化率90%以上のαアルミナ、βアルミナ、γアルミナ、α酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化マグネシウム、窒化硼素、2硫化モリブデン、酸化銅、MgCO₃、CaCO₃、BaCO₃、SrCO₃、BaSO₄、CaSO₄、炭化珪素などが単独または組み合わせて使用される。これら無機質粉末の形状、サイズは針状、球状、サイコロ状等で任意であり、これらは必要に応じて異なる無機質粉末を組み合わせた、単独の非磁性粉末でも粒径分布等を選択

することもできる。粒子サイズとしては、0.01~2 μm から選択される。非磁性粉末としては、次のものが好ましい。

【0035】タップ密度は0.3~2 g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30 m^2/g が好ましい。DBPを用いた吸油量は5~100 $\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは10~80 $\text{ml}/100\text{g}$ 、更に好ましくは20~60 $\text{ml}/100\text{g}$ である。上記の非磁性粉末は必ずしも100%純粋である必要はなく、目的に応じて表面を他の化合物、例えば、Al、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn等の各化合物で処理し、それらの酸化物を表面に形成してもよい。その際、純度は70%以上であれば効果を減ずることにはならない。強熱減量は20%以下であることが好ましい。

【0036】本発明に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、住友化学社製AKP-20、AKP-30、AKP-50、日本化学工業社製G5、G7、S-1、戸田工業社製TF-100、TF-120、TF-140などが挙げられる。また、本発明は下層に使用することができるカーボンブラックとしては、ゴム用ファース、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5~500 m^2/g 、DBP吸油量は10~400 $\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径は5 μm ~300 μm 、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1 g/ccが好ましい。

【0037】本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、#2400B、#2300、#1000、#970、#950、#900、#850、#650、#40、MA40、MA-600、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN社製8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどが挙げられる。

【0038】カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても表面の一部をグラファイト化したものを使用しても構わない。また、カーボンブラックを非磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組み合わせて使用することができる。

【0039】カーボンブラックは、上述したように帯電防止、膜強度向上、摩擦係数低減、遮光性付与、などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックによって異なる。従って、本発明に使用されるカーボンブラック

は、下層、上層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることができる。例えば、下層に導電性の高いカーボンブラックを用いることにより帯電を防止し、上層に粒子径の大きいカーボンブラックを用い摩擦係数を下げるなどが挙げられる。

【0040】本発明で利用できるカーボンブラックは例えば（「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。本発明に使用される非磁性有機質粉末は、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂粉末が使用される。その製法は、特開昭62-18564号、同60-255827号の各公報に記載されているようなものが使用できる。

【0041】本発明の磁性層、非磁性層に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1000~200000、好ましくは10000~100000、重合度が約50~1000程度のものである。

【0042】このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0043】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0044】これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を下層、または上層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の群から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の

組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組合せたものがあげられる。

【0045】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 COO^- 、 M^+ 、 SO_3^- 、 M^+ 、 OSO_3^- 、 $\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{OM})_2$ 、 $\text{O}-\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属)、 OH 、 NR_2 、 N^+R_3 、(Rは炭化水素基)、エポキシ基、 SH 、 CN 、などから選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0046】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製：VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製：MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製：1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製：MR105、MR110、MR100、400X110A、日本ポリウレタン社製：ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製：パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製：パイロンUR8200、UR8300、UR8600、UR5500、UR4300、RV530、RV280、大日精化社製：ダイフエラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製：MX5004、三洋化成社製：サンプレンスP-150、旭化成社製：サランF310、F210などがあげられる。

【0047】本発明の上層磁性層に用いられる結合剤は強磁性粉末に対し、5～50重量%の範囲、好ましくは10～30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は、5～30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20重量%、ポリイソシアネートは2～20重量%の範囲でこれらを組合せて用いるのが好ましい。

【0048】本発明において、ポリウレタン樹脂を用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが100～2000%、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ が好ま

しい。本発明において上層のヤング率を下層に比べて下げるためには、例えば、上層のポリウレタン樹脂を下層のポリウレタン樹脂と同じものを用い、その量を増やす方法や、結合剤樹脂量、結合剤樹脂中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性など上層と下層で変えることで実現可能である。

【0049】本発明の磁気記録媒体は基本的には非磁性層と磁性層の二層からなるが、三層以上であってもよい。三層以上の構成としては、磁性層を2層以上の複数の磁性層することである。この場合、最上層の磁性層と下層磁性層との関係は通常の複数の磁性層の考え方が適用できる。例えば、最上層の磁性層の方が下層磁性層よりも、抗磁力が高く、平均長軸長や結晶子サイズの小さい強磁性粉末を用いるなどの考え方が適用できる。又、非磁性層を複数の非磁性層で形成してもかまわない。しかし、本発明の磁気記録媒体は、大きく分けて上層に位置する磁性層と下層に位置する非磁性層の2層からなる層構成を有するのである。

【0050】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製：コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製：タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製：デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL等があり、これらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで下層、上層ともに用いることができる。

【0051】本発明の上層に使用されるカーボンブラックはゴム用フアーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、粒子径は $5 \text{ m}\mu \sim 300 \text{ m}\mu$ 、pHは2～10、含水率は0.1～10%、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g/cc}$ が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製：BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC

ー72、旭カーボン社製：＃80、＃60、＃55、＃50、＃35、三菱化成工業社製：＃2400B、＃2300、＃900、＃1000、＃30、＃40、＃10B、コンロンビアカーボン社製：CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラフアイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。本発明の上層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0052】本発明の磁性層あるいは非磁性層に用いられる研磨剤としては、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せて使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。

【0053】これら研磨剤の粒子サイズは0.01～2 μm が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組合せたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3～2g/cc、含水率は0.1～5%、pHは2～11、比表面積は1～30m²/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

【0054】本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製：AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、日本化学工業社製：G5、G7、S-1、戸田工業社製：TF-100、TF-140、100ED、140EDなどがあげられる。本発明に用いられる研磨剤は下層、上層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。

【0055】例えば、磁性層表面の耐久性を向上させる場合は上層の研磨剤量を、磁性層端面の耐久性を向上させる場合は、下層の研磨剤量を多くするなどの工夫をおこなうことができる。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤樹脂で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100 μm^2 以上が好ましい。

【0056】本発明に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラフアイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0057】これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。

【0058】また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベグイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。

【0059】これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも

100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いられるこれらの潤滑剤、界面活性剤は下層、上層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、下層、上層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0060】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。本発明で用いられるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製：NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, ヒマシ硬化脂肪酸, NAA-42, NAA-44, カチオンSA, カチオンMA, カチオンAB, カチオンBB, ナイミーンL-201, ナイミーンL-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-221, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, ブチルステアレート, ブチルラウレート, エルカ酸、関東化学社製：オレイン酸、竹本油脂社製：FAL-205, FAL-123, 新日本理化学社製：エヌジェルブLO, エヌジョルブIPM, サンソサイザーE4030、信越化学社製：TA-3, KF-96, KF-96L, KF-96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF-907, KF-851, X-22-819, X-22-822, KF-905, KF-700, KF-393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935、ライオンアーマー社製：アーマイ

ドP, アーマイドC, アーモスリップCP、ライオン油脂社製：デュオミンTDO、日清製油社製：BA-41G、三洋化成社製：プロファン2012E、ニューポールPE61, イオネットMS-400, イオネットMO-200, イオネットDL-200, イオネットDS-300, イオネットDS-1000, イオネットDO-200などがあげられる。

【0061】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0062】本発明で用いる有機溶媒は必要ならば上層と下層でその種類、量は変えてもかまわない。上層に揮発性の高い溶媒を用い表面性を向上させる、下層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、下層に溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例として挙げられるが、これらの例に限られたものではないことは無論である。

【0063】本発明に用いられる非磁性支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、アラミド、芳香族ポリアミドなどの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。

【0064】本発明の目的を達成するには、非磁性支持体として中心線平均表面粗さ(Ra) (カットオフ値0.25mm)が0.03μm以下、好ましくは0.02μm以下、さらに好ましくは0.01μm以下のものを使用するのが望ましい。また、これらの非磁性支持体

は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また、表面の粗さ形状は、必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末が挙げられる。

【0065】本発明に用いられる非磁性支持体のウェブ走行方向（長手方向）のF-5値は好ましくは $5\sim 50\text{Kg/mm}^2$ 、ウェブ幅方向のF-5値は好ましくは $3\sim 30\text{Kg/mm}^2$ であり、ウェブ長手方向のF-5値がウェブ幅方向のF-5値より高いのが、一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0066】また、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。この厚みは $0.01\sim 2\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ である。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ である。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0067】また、非磁性支持体のウェブ走行方向および幅方向の 100°C 30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、 80°C 30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも $5\sim 100\text{Kg/mm}^2$ が好ましい。本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0068】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより本発明の磁気記録媒体の高いBrを得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30重量%以上が好ましい）および強磁性粉末100部に対し15～500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号、特開昭64-79274号に記載されている。また、下層非磁性層液を調製する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアビーズ、金

属ビーズが好適である。

【0069】本発明では、特開昭62-212933号に示されるような同時重層塗布方式を用いることにより、より効率的に生産することができる。本発明のような重層構成の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成が挙げられる。

1. 磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186号や特開昭60-238179号、特開平2-265672号の各公報に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。

2. 特開昭63-88080号、特開平2-17921号、特開平2-265672号の各公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法。

3. 特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法。

【0070】なお、強磁性粉末の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液に剪断を付与することが望ましい。さらに、カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で処理することもできる。処理温度は、好ましくは 70°C 以上、さらに好ましくは 80°C 以上である。線圧力は好ましくは 200kg/cm 、さらに好ましくは 300kg/cm 以上である。

【0071】本発明の磁気記録媒体の磁性層面の表面固有抵抗は、好ましくは $10^5\sim 5\times 10^9$ オーム/sqが好ましい。上層の破断強度は好ましくは $1\sim 30\text{Kg/cm}^2$ 、 100°C 以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。

【0072】上層中に含まれる残留溶媒は好ましくは 100mg/m^2 以下、さらに好ましくは 10mg/m^2 以下であり、上層に含まれる残留溶媒が下層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。上層、下層が有する空隙率は、ともに好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。下層の空隙率が上層の空隙率より大きいほうが好ましいが、下層の空隙率が5%以上であれば小さくてもかまわない。

【0073】本発明の磁気記録媒体は、下層と上層を有するが、目的に応じて下層と上層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、高密度の磁気記録が可能であり、特に、コンピューター情報を

保存・読み出しに使用されるデジタルデータ記録媒体に必須の重ね書き特性が、例えば、最短記録波長が $1.5\mu\text{m}$ 以下であるような高密度記録になっても低下せず且つ走行耐久性も低下しないという利点を有する。

【0074】その利点は、本発明の磁気ディスクの二層のヤング率の関係及びその製造方法によってもたらされる前記の特徴によるものであり、特に、非磁性支持体上に形成する層の前記構成及びその層の前記塗布方法に起因している。また、記録波長が短波長化した場合だけでなく、トラック密度が高くなった場合にも本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、信号のクロストークが少なく、ピークシフトの分離性に優れた記録ができ

る。そのため、記録トラック幅が $50\mu\text{m}$ 以下、トラック密度 $14\text{トラック}/\text{mm}$ 以上の条件で、最短記録波長が $1.5\mu\text{m}$ 以下の記録をしても重ね書き適性に優れ、走行耐久性も良好な記録・再生が可能である。

【0075】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。また、実施例中、「部」は「重量部」を意味する。

実施例1

以下の処方で上層用磁性塗布液、及び下層用非磁性塗布液を調製した。

下層用非磁性塗布液

非磁性無機質粉末

80部

粒状 TiO_2 (石原産業社製 TY50)

平均粒径 $0.34\mu\text{m}$

BET法による比表面積 $5.9\text{ m}^2/\text{g}$

pH 5.9

カーボンブラック

20部

平均粒径 $16\text{ m}\mu$

DBP吸油量 $80\text{ ml}/100\text{ g}$

pH 8.0

BET法による比表面積 $250\text{ m}^2/\text{g}$

揮発分 1.5%

塩化ビニルー酢酸ビニルービニルアルコール共重合体 16部

$-\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{Cl}^-$ の極性基を $5 \times 10^{-6}\text{ eq/g}$ 含む

組成比 86:13:1 重合度400

ポリエステルポリウレタン樹脂

7部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI
=0.9/2.6/1

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 基 $1 \times 10^{-4}\text{ eq/g}$ 含有

sec-ブチルステアレート

4部

ブトキシエチルステアレート

2部

オレイン酸

1部

メチルエチルケトン

200部

磁性塗布液 (上層)

強磁性金属微粉末

100部

組成 $\text{Fe}/\text{Ni} = 96/4$

Hc 1620 Oe 、BET法による比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$

結晶子サイズ 195 \AA

粒子サイズ (長軸長) $0.20\mu\text{m}$ 、針状比 10

飽和磁化 (σ_s) 130 emu/g

塩化ビニルー酢酸ビニルービニルアルコール共重合体 14部

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 基 $1 \times 10^{-4}\text{ eq/g}$ 含有、重合度300

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI
=0.9/2.6/1

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 基 $1 \times 10^{-4}\text{ eq/g}$ 含有

α アルミナ (平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)

2部

カーボンブラック (平均粒径 $0.10\mu\text{m}$)

0.5部

イソヘキサデシルステアレート
オレイン酸
メチルエチルケトン

6部
1部
200部

上記非磁性塗布液と磁性塗布液2つの塗料のそれぞれについて、各成分を連続ニーダーで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製、「コロネートL」）を下層の塗料には8部、上層の塗料には12部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層形成用塗布液及び上層形成用の塗布液を夫々調製した。

【0076】得られた下層塗布液、上層塗布液を乾燥後の厚さが下層にあつては2 μ mになるように上層にあつては0.5 μ mになるように下層液をさらにその直後にその上に上層塗布液を厚さ62 μ mで中心平均表面粗さが0.01 μ mの下塗を0.1 μ mしたポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに2つの交流磁場発生装置中を通過させた。

【0077】ふたつの交流磁場の周波数、磁界強度は上流側から50Hz、200Oe、120Hz、1300Oeとした。更に、乾燥後、7段のカレンダ装置（線圧300Kg/cm、温度90℃）にて処理を行い、3.5インチサイズに打ち抜き表面を研磨テープによりバーニッシュを施した後、3.5インチフロッピーディスクの所定の機構部品を使用し、3.5インチフロッピーディスク試料No. 1を作製した。

【0078】実施例2

実施例1における上下各層のポリエステルポリウレタン樹脂をネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=1.7/4.1/1（-SO₃Na基1 \times 10⁻⁴eq/g含有）に変更し、同様に3.5インチフロッピーディスク試料No. 2を作製した。

【0079】比較例1

実施例1における上層塗布液の塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体を19部とし、ポリエステルポリウレタン樹脂をネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=1.8/2.6/1（-SO₃Na基1 \times 10⁻⁴eq/g含有）に変更し、さらに上層塗布液のポリイソシアネートの量を5部として同様に3.5インチフロッピーディスク試料No. 3を作製した。

【0080】比較例2

実施例1における上層磁性塗布液のポリエステルポリウレタン樹脂をネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=1.8/2.6/1（-SO₃Na基1 \times 10⁻⁴eq/g含有）に変更し、さらに上層塗布液のポリイソシアネートの量を12部とし、下層塗布液のポリイソシアネートの量を8部として同様に3.5インチフロッピーディスク試料No. 4を作製した。

【0081】比較例3

実施例1における上層塗布液のポリイソシアネートの量を12部とし、下層の塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体を19部とし、ポリエステルポリウレタン樹脂をネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=1.8/2.6/1（-SO₃Na基1 \times 10⁻⁴eq/g含有）に変更し、さらに下層塗布液のポリイソシアネートの量を5部として同様に3.5インチフロッピーディスク試料No. 5を作製した。

【0082】比較例4

実施例1における上層の厚みを1.7 μ mとなるようにし、同様に3.5インチフロッピーディスク試料No. 6を作製した。

比較例5

実施例1における上層の厚みを2.7 μ mとなるように、厚さ62 μ mで中心線平均表面粗さが0.01 μ mの下塗を0.1 μ mしたポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布を行い、まだ湿潤状態にあるうちに2つの交流磁場発生装置中を通過させた。

【0083】以下同様に乾燥後、7段のカレンダ装置にて処理を行い、3.5インチサイズに打ち抜き表面を研磨テープによりバーニッシュを施した後、3.5インチフロッピーディスクの所定の機構部品を使用し、3.5インチフロッピーディスク試料No. 7を作製した。

比較例6

実施例1の上層塗布液と下層塗布液を用い、まず下層塗布液を乾燥後の厚さが2 μ mになるように厚さ62 μ mで中心線平均表面粗さが0.01 μ mの下塗を0.1 μ mしたポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布を行い、塗布、乾燥し一度巻き取りを行った後に再度その上に上層塗布液を上層の厚さが0.5 μ mになるように塗布し、上層がまだ湿潤状態にあるうちに2つの交流磁場発生装置中を通過させた。ふたつの交流磁場の周波数、磁界強度は上流側から50Hz、200Oe、120Hz、1300Oeとした。更に、乾燥後、7段のカレンダ装置（線圧300Kg/cm、温度90℃）にて処理を行い、3.5インチサイズに打ち抜き表面を研磨テープによりバーニッシュを施した後、3.5インチフロッピーディスクの所定の機構部品を使用し、3.5インチフロッピーディスク試料No. 8を作製した。

【0084】得られた試料を下記の評価法により試験した。

ヤング率及びガラス転移温度：前記の通り

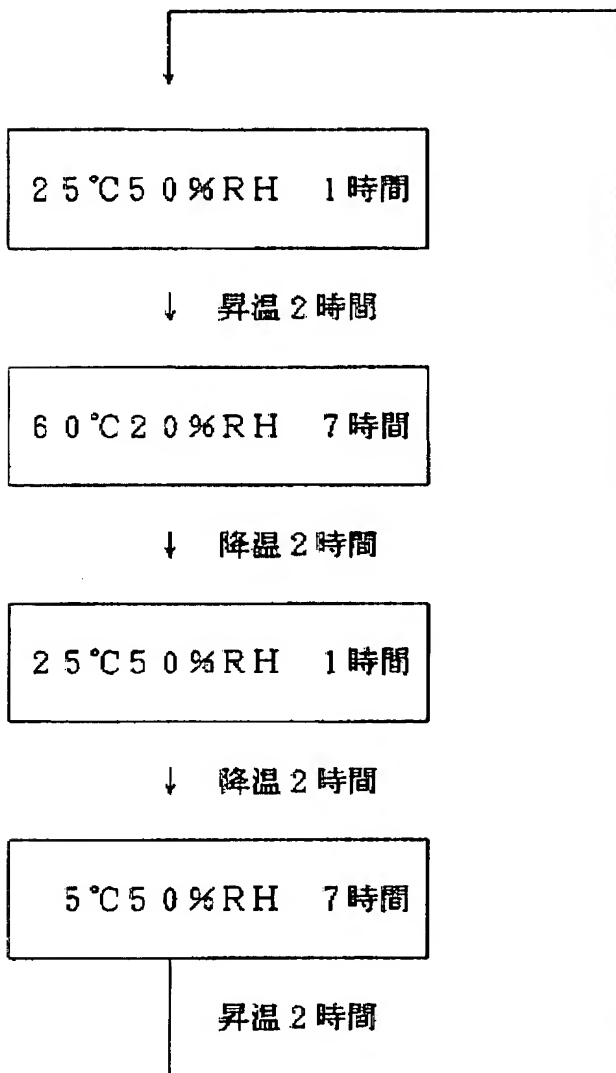
走行耐久性：日本電気社製フロッピーディスクドライブFD1331型を用い、記録周波数625kHzで全240トラックに記録した後、半径が中心から37.25

mmの位置において表1に記載のサーモサイクルフローを1サイクルとするサーモサイクル試験を実施した。このサーモ条件下において、パス回数で1200万回まで走行させたときの走行状態をもって、走行耐久性を評価した。

【0085】

【表1】

〔サーモサイクルフロー〕



【0086】また50万パス毎に全トラックの出力、ドロップアウトの測定及び媒体表面外観の目視検査を行い出力が初期値の60%、または出力の45%以下の1BIT以上のドロップアウトが発生した場合この試験を中止した。

重ね書き

FD1331型ドライブを用いトラック000の位置で、交流消磁済みサンプルに312.5kHz記録し、アドバンテスト社製TR4171型スペクトラムアナライザで312.5kHz成分の出力01(dB)を測定した後、直ちに1MHzを重ね書きし、その時の312.5kHz成分の出力02(dB)から重ね書き02-01(dB)を求めた。通常、デジタル記録媒体においては、-30dB以下が必要とされる。

【0087】以上の評価方法で測定した実施例、比較例の特性を表2に示す。

【0088】

【表2】

表 2

	試料 No	ヤング率($\times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$)		ヤング率比 (100Eb/Ea) (%)	ガラス転移点 ($^{\circ}\text{C}$)		走行耐久性 (万パス)	重ね書き (dB)
		上層 (Eb)	下層 (Ea)		上層 (Tgb)	下層 (Tga)		
実施例 1	1	48	51	94.1	65	68	1200	-35
実施例 2	2	47	51	92.2	63	68	1200	-36
比較例 1	3	41	51	80.4	73	68	500	-35
比較例 2	4	53	48	110.4	75	67	300	-34
比較例 3	5	51	41	124.4	68	74	350	-35
比較例 4	6	48	51	94.1	65	68	1200	-24
比較例 5	7	48	-	-	65	-	1200	-24
比較例 6	8	48	51	94.1	65	68	500	-35

【0089】上表から明らかなようにヤング率比 $100\text{Eb}/\text{Ea}$ が95%以下の本発明の試料No. 1及び2は、走行耐久性において1200万パス走行においても該出力の低下はなく、かつ重ね書き特性も-35、-36と良好であることが分かる。一方、比較例1は、 $100\text{Eb}/\text{Ea}$ が小さすぎ、TgbがTgaに比べ高いので、走行耐久性が劣る。比較例2又は3は、ヤング率比が110.4%又は124.4%と高いために走行耐久性が劣る。比較例4は、ヤング率比は満足するが、磁性

層厚味が1.7 μm と厚いために重ね書き特性が劣る。比較例5は、下層を設けず、磁性層のみでその厚さを2.7 μm とした例であり、やはり重ね書き特性が劣る。比較例6は、ヤング率比は所定の範囲を満足するが、塗布方式が逐次であるために走行耐久性が劣る。

【0090】

【発明の効果】本発明は、上層のヤング率を下層のヤング率に比べて所定の比率だけ小さく制御した、下層に非磁性層、上層に磁性層を設けた特殊組成の層構造を設計

したことにより、走行耐久性を改善すると共に磁性層を
0.6 μ m以下の厚味で剥がれなどの障害がない高出力
でかつ重ね書き特性の優れた高容量の磁気記録媒体、特

に磁気記録ディスクをウェット・オン・ウェット塗布方
法により生産性よく製造することができる。